Série A, n° 4.248
N° d'ordre : 5.099

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Jacques GODFROID

1re *THÈSE.* — « CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DES CONDENSATIONS CATALYTIQUES D'ALDÉHYDES α-ÉTHYLÉNIQUES EN MILIEU HÉTÉROGÈNE ET EN PHASE VAPEUR. — ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DANS LA SÉRIE DES FORMYL-BIPHÉNYLES ET DES ALCOYL-FLUORÉNONES.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Février 1964 devant la Commission d'examen.

MM. J. WIEMANN, *Président.*
H. NORMANT, J. RIGAUDY, P. CADIOT. } *Examinateurs.*

IMPRIMERIE DURAND
LUISANT-CHARTRES

1965

Série A, nº 4.248
Nº d'ordre : 5.099

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Jacques GODFROID

1re *THÈSE.* — « CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DES CONDENSATIONS CATALYTIQUES D'ALDÉHYDES α-ÉTHYLÉNIQUES EN MILIEU HÉTÉROGÈNE ET EN PHASE VAPEUR. — ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DANS LA SÉRIE DES FORMYL-BIPHÉNYLES ET DES ALCOYL-FLUORÉNONES.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 Février 1964 devant la Commission d'examen

MM. J. WIEMANN, *Président.*
H. NORMANT, J. RIGAUDY, P. CADIOT. } *Examinateurs.*

IMPRIMERIE DURAND
LUISANT-CHARTRES

1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralo. et Cristallo.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE.....	T	Chimie Générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim (Orsay).
GAUTHERET	T	Biol. Végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches Physiques.
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embrylogie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie Géné. (Orsay).
GRIVET.	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffract. électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et cristallo.
J. P. MATHIEU	T	Physique Optique.
COUTEAUX.....	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biol. végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des prob. et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physio. de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techniques mathém. de la Physique.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET.....	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechn. générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biol. vég. (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théor. des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL.....	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathé. II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.....	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique Générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physio. Végétale (Orsay).
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay.)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
MOYSE	T	Physiol. Vég. (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des Êtres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC.....	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biol. physicochimique (Orsay).
VILLE.....	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biol. Vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE.....	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques Géné. (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS.....	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Phys. des particules Fond (Orsay).
BRICART	T	Météor. et Phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD .	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).
M. JULIA	T	Études des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie Anim. (S.P.C.N. Orsay).
MAGAT	T	Physico-Chimie des radio-éléments.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Lemée	T	Écologie vég. (Orsay).
Guerin	T	Chimie (M.P.C.). (Orsay).
M. Chatelet	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie.
Mme Couture	T	Thermodynamique et Méc. Physique.
Ellenberger	T	Géologie des grandes régions du globe.
Franc	T	Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale.
Stolkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie Biol.
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau	T	Botanique.
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga	T	Géologie.
Freon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux	T	Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. théor. et à la Phys. nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Méc. analytique et Méc. céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécan. phys. et expérim.
Lacombe	T	Métallur. des métaux Nucl. (Orsay).
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques I (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique
Comolet	T	Mécanique des Fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
J. Jullien		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
Malgrange	T	Tech. Math. de la Phys. (Orsay).
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre	T	Physique (E.N.S.) (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay)
Kahane	T	Mathémathiques (Orsay)
Samuel	T	Mathématiques (E.N.S. féminine).
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abelès		Physique (S.P.C.N.).
Amat	T	Physique (P.C.B.).
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine (Villefranche/Mer).
Bruhat	T	Mathématiques (M.P.C.).
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
Deheuvels	T	Mathématique Propé.
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie (S.P.C.N.).
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale (P.C.B.).
Guilbert		Physique (C.U.S. Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte	T	Chimie (P.C.B.).
Meyer		Physique propédeutique.
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Méca. théor. des fluides.
Roubine	T	Electronique.
Silber	T	Chimie (P.C.B.).
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories Physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Neron	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
Mme Pecker-Wimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique (M.P.C.).
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
Lehmann	T	Phys. Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier		Biologie animale (P.C.B.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Lioret		Physiologie végét. (Orsay).
Dars		Géologie struc. et géol. appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquiere		Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).
Malliavin	T	Mathématique propé. (Orsay).
Gaudemar		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie agrég. (Orsay).
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.

Secrétaire général.... R. Poullain.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0058

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

A MA FILLE.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. WIEMANN.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique Structurale de la Faculté des Sciences de Paris sous la direction de M. le Professeur J. Wiemann à qui j'exprime ici toute ma reconnaissance pour les encouragements et les conseils éclairés qu'il m'a toujours prodigués avec bienveillance.

Je remercie très vivement M. le Professeur Normant, M. le Professeur Rigaudy et M. le Professeur Cadiot pour l'honneur qu'ils m'ont fait de bien vouloir examiner cette thèse.

J'adresse l'expression de ma profonde reconnaissance à M. le Professeur Willemart dont les conseils, notamment pour l'orientation de ma carrière, m'ont été précieux.

Enfin je n'oublie pas tous mes camarades de laboratoire envers qui je garde une amicale reconnaissance.

INTRODUCTION

Les condensations d'aldéhydes α-éthyléniques de formule générale $R' — CH_2 — CH = CR — CHO$ en milieu hétérogène (catalyseur : oxydes de métaux alcalino-terreux : chaux, baryte, magnésie) et en phase vapeur (températures comprises entre 250 et 400°) ont été étudiées au laboratoire, soit en condensation simple, soit en condensation mixte (1, 2 et 3). Le produit principal obtenu est un benzaldéhyde substitué provenant de la soudure de deux molécules identiques ou différentes. Le mécanisme proposé est l'addition de MICHAËL suivie d'une crotonisation (3).

Le présent travail généralise celles-ci à la condensation mixte des aldéhydes indiqués avec l'aldéhyde cinnamique et ses homologues. Les résultats favorables obtenus nous ont permis d'émettre des hypothèses quant au mécanisme de la réaction. Dans ce but une identification rigoureuse des produits obtenus est essentielle. De plus, une étude spectroscopique (ultraviolet et résonance magnétique nucléaire) a été entreprise sur certains de ceux-ci, à savoir les formyl-biphényles et les alcoyl-fluorénones. Nous considèrerons donc trois parties :

Chapitre I. — Identification des produits de la réaction; synthèse d'alcoyl-fluorénones.

Chapitre II. — Contributions à l'étude du mécanisme de la réaction.

Chapitre III. — Études spectroscopiques dans la série des formyl-biphényles et des alcoyl-fluorénones.

CHAPITRE I

Identification des produits de la réaction. Synthèse d'alcoyl-fluorénones,

PARTIE THÉORIQUE.

I. — Généralités. Données bibliographiques.

Dans ce chapitre nous traiterons de l'identification des produits de la réaction, dans trois groupes de condensation :

1° Condensations entre l'aldéhyde cinnamique et les aldéhydes de formule $R'CH_2 — CH = CR — CHO$.

2° Condensations entre le méthyl-2 penténal et les aldéhydes *para-* et *ortho*-méthylcinnamiques.

3° Condensations entre l'α-phénylcrotonal et les aldéhydes de formule $R'_1 — CH = CH — CHO$.

Le premier groupe de condensations est le plus important puisque nous y avons identifié tous les produits de la réaction en faisant varier notamment la température. Les deux autres ne sont que des généralisations du premier en vue de compléter l'étude du mécanisme et les études spectroscopiques.

Compte tenu des résultats antérieurs (1, 2, 3) il fallait s'attendre à obtenir, comme produit principal, un aldéhyde aromatique de la série du biphényle et, comme produits intermédiaires et secondaires, respectivement l'aldéhyde dihydroaromatique correspondant et des produits de cracking. Les difficultés d'extraction de l'aldéhyde aromatique sont évoquées dans la partie expérimentale. Dans tous les cas, si l'isolement de celui-ci a pu être réalisé, soit par formation de sa combinaison bisulfitique, soit par cristallisation, il n'a pas été quantitatif. Seule la chromatographie en phase vapeur a permis de connaître les proportions exactes de celui-ci dans le mélange réactionnel. C'est par la même technique que nous avons pu établir les rendements des autres produits de la réaction.

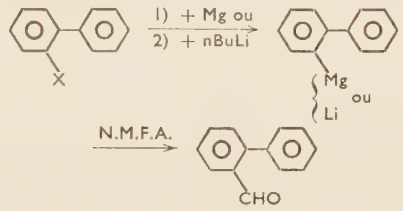
Au point de vue synthèse, ces condensations sont intéressantes car elles permettent la préparation directe de formyl-2 biphényles substitués intermédiaires pour la synthèse des fluorénones correspondantes. Nous y consacrerons donc un paragraphe avant d'aborder l'étude des condensations proprement dites.

Nous présentons ci-dessous les données bibliographiques concernant l'obtention des formyl-biphényles, acides biphénylcarboxyliques, biphénylméthanols-2 et alcoyl-fluorénones, produits obtenus soit directement dans les condensations étudiées, soit par synthèse à partir de ceux-ci.

Données bibliographiques.

Formyl-biphényles.

1° *Formyl-2 biphényle et dérivés alcoylés.* — Les deux préparations principales partent du dérivé halogéné du biphényle substitué en 2, suivant le schéma :



1) Rdt = 67 % (26)
2) Rdt = 83 % (27)

La difficulté vient surtout de la préparation de l'halogéno-2 biphényle (27).

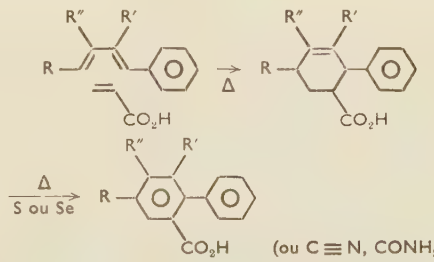
On peut citer encore la préparation à partir de l'*ortho*-bromobenzaldéhyde et de l'iodobenzène par chauffage du mélange sur poudre de cuivre (25). Quelques modes de formation sont cités : à partir du sel de diazonium de l'amino-2 biphényle (27) et du biphénylcarboxylate-2 de méthyle (28) après de nombreux traitements; les plus anciennes synthèses (24) partent de cet acide par décomposition de son sel de calcium en présence d'acide formique.

2° *Formyl-3 biphényle.* — Nous n'avons trouvé qu'une seule préparation (41) à partir du bromo-3 biphényle par la méthode citée plus haut (Rdt = 86 %). L'halogéno-biphényle est aussi difficilement préparable.

3° *Formyl-4 biphényle.* — Il se prépare par toutes les méthodes de formylation des cycles aromatiques à partir du diphényle (42, 43, 44, 50).

Acides biphénylcarboxyliques.

1° *Biphénylcarboxylique-2 et dérivés alcoylés.* — Ils sont assez bien connus. La synthèse diénique est généralement utilisée, suivant le schéma :



R = R′ = R″ = H (32, 35);
R = R′ = H, R″ = CH_3 et R″ = R′ = H, R = CH_3 (34, 46);
R = R″ = H, R′ = C_2H_5 ou CH_3 (33).

On peut aussi utiliser l'acide sorbique comme diène et les dérivés du styrène comme philodiènes (45, 78).

La fusion alcaline de la fluorénone donne l'acide biphénylcarboxylique (29, 36 et 37). On peut encore citer la préparation par chauffage sur poudre de cuivre des deux halogéno-benzènes ad-hoc (38) ou à partir de l'halogénobiphényle correspondant (39). Il existe enfin des modes de formation à partir de produits plus complexes, les tropolones par exemple (40).

Les acides phénols ou substitués par des groupements méthoxy dérivés du biphényle sont bien connus, certains sont des produits naturels (47).

2° *Biphénylcarboxylique-3.* — Ils sont moins accessibles. On peut citer l'oxydation du méthyl-3 biphényle (48), ou l'obtention comme produits secondaires des synthèses diéniques citées plus haut (46, 51), ou par synthèse de Diels-Alder entre l'acide cinnamique et le pipérylène (54).

3° *Biphénylcarboxylique-4.* — Les méthodes les plus générales opèrent par oxydation du dérivé carbonylé du biphényle en -4 (— CHO ou $COCH_3$) (53, 55); on peut oxyder aussi le méthyl-4 biphényle (52). Enfin, on peut citer la préparation à partir du chloro-4 biphényle en présence de sodium et d'anhydride carbonique (56).

Fluorénones substituées par des alcoyles.

Les méthodes de préparation des fluorénones sont variées :

a) La préparation à partir de l'acide biphénylcarboxylique-2 correspondant a été employée dans la mesure où ce dernier est accessible par synthèse diénique (action d'un acide fort, de PCl_5 ou par chauffage avec CaO) (57, 15, 38, 46, 36).

b) Lorsque le fluorène correspondant est accessible, la fluorénone est préparée à partir de celui-ci par oxydation (la méthyl-3 fluorénone en particulier) (58, 59, 60, 61, 65).

c) Les acides diphéniques substitués peuvent être cyclisés en fluorénones carboxyliques-4 qui sont ensuite décarboxylées en fluorénones alcoylées (61, 66).

d) La cyclisation du sel de diazonium de l'amino-2 benzophénone peut être utilisée (61, 62 et 63).

e) Enfin, on peut déshydrogéner l'hexahydrofluorénone correspondante obtenue par une réaction de Friedel et Crafts, soit entre le chlorure d'acide d'un acide benzoïque substitué et le cyclohexène (suivie d'une cyclisation) (64), soit entre le chlorure d'acide de l'acide cyclohexènecarboxylique et un benzène substitué (59).

Biphénylméthanol-2.

Seul le premier terme est connu. Il est obtenu soit par réduction de l'acide ou de l'ester (67, 69), soit par action du formol sur le magnésien de l'iodo-2 biphényle (68), soit par action de l'acide nitreux sur l'orthophénylbenzylamine (69, 70, 71).

Conclusions.

Ce qui ressort d'une étude bibliographique est que :

1° L'accès aux formyl-2 et -3 biphényles est difficile, ce qui fait que les dérivés alcoylés simples ne sont pas connus.

2° Les acides biphénylcarboxyliques-2 et -3 sont accessibles surtout par synthèse diénique, ce qui limite toutefois le choix des positions de substitution.

3° Si un nombre relativement important de fluorénones mono ou polyalcoylées sont connues, leur accès est pourtant difficile, certaines méthodes de synthèse donnant même des mélanges. Cela explique en partie les lacunes des études spectroscopiques relevées dans la littérature.

II. — Synthèse d'alcoyl-fluorénones.

Comme nous l'avons précisé plus haut, bon nombre de fluorénones mono ou polyalcoylées sont connues. L'originalité de notre méthode est que nous introduisons la disubstitution 2-4 qu'il est probablement impossible d'obtenir par d'autres méthodes.

Choix de la méthode de synthèse.

Plusieurs méthodes étaient à notre disposition pour préparer les fluorénones à partir des formyl-2 biphényles :

1° Méthodes directes : action d'un peroxyde ou d'un catalyseur déshydrogénant (voir Chapitre II); dans les deux cas, les rendements sont faibles.

2° Méthode indirecte : elle consiste à oxyder l'aldéhyde en acide correspondant et à faire une déshydratation cyclisante sur celui-ci; dans ce cas les rendements ont été excellents.

Oxydation du formyl-2 biphényle en acide biphénylcarboxylique correspondant.

L'oxydation permanganique en milieu eau-acétone s'est révélée être meilleure que les autres méthodes. Les rendements sont compris entre 70 et 80 %.

Déshydratation cyclisante de l'acide biphénylcarboxylique-2 en fluorénone.

Nous avons précisé plus haut que c'était l'une des méthodes importantes pour préparer les fluorénones, les acides étant obtenus par synthèse diénique. Comme déshydratant, on utilise un acide fort, en particulier, l'acide sulfurique, phosphorique ou fluorhydrique. Nous avons choisi l'acide sulfurique concentré : les rendements ont été excellents, compris entre 70 et 95 %.

III. — Condensations entre l'aldéhyde cinnamique et les aldéhydes de formule $R' — CH_2 — CH = CR — CHO$

Dans cette étude nous groupons quatre condensations utilisant les aldéhydes suivants : crotonal ($R = R' = H$), aldéhyde tiglique ($R = CH_3$, $R' = H$), méthyl-2 penténal ($R = R' = CH_3$) et éthyl-2 hexénal ($R = R' = C_2H_5$). Le but essentiel que nous nous sommes assignés était d'opérer dans des conditions rigoureusement identiques avec comme seule variante la température de la réaction, en vue d'une étude du mécanisme de la réaction et des effets secondaires de celle-ci (voir Chapitre II). Pour cela, nous avons utilisé le même lit de catalyseur à la régénération de celui-ci près : dans ces conditions, les résultats obtenus pouvaient être comparés.

L'identification des produits de la réaction est primordiale; elle a été possible grâce à la variation du facteur température; la proportion de ceux-ci dans le condensat dépend en effet de ce dernier.

1° *Identification de l'aldéhyde aromatique.* — Il a pu être extrait par la formation de sa combinaison bisulfitique ou par cristallisation. La preuve de la substitution en -2 du CHO a été faite par comparaison avec les données de la littérature concernant l'aldéhyde lui-même, l'acide et la fluorénone correspondants.

La preuve de la substitution en -4 et -6 des groupements alcoyles a été conduite par la formation des mêmes dérivés : le groupement R donnant la substitution en -4 sur le biphényle et en -2 sur la fluorénone, le groupement R' donnant les substitutions en 6 et 4 respectivement tableau I.

2° *Identification de l'aldéhyde cyclohexadiénique.* — Il n'a pu être extrait quantitativement du mélange. Il a été détecté par chromatographie en phase vapeur, étudié en infrarouge et déshydrogéné en aldéhyde aromatique.

3° *Identification de l'alcool correspondant à l'aldéhyde aromatique.* — Il a été détecté par chromatographie en phase vapeur et comparé par la même technique à l'alcool de synthèse.

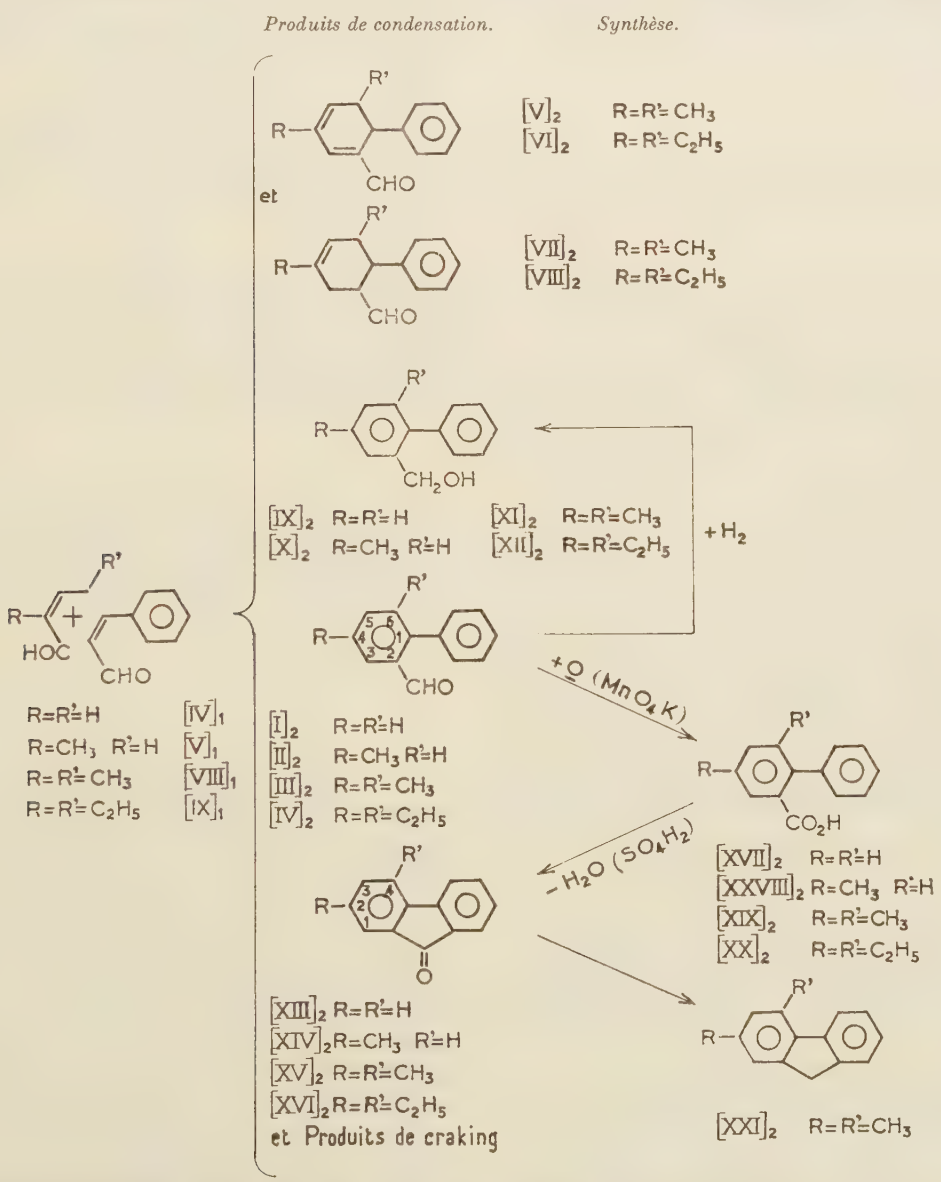
4° *Identification de la fluorénone.* — Quand nous avons pu l'extraire elle a été comparée à la fluorénone de synthèse, dans le cas contraire c'est par comparaison des temps de rétention et spectrographie infrarouge que s'est faite l'identification.

5° *Produits de cracking.* — Étant donné qu'ils forment un mélange complexe, nous n'avons pu émettre que des hypothèses quant à leur formule. Ces hypothèses se sont trouvées vérifiées.

TABLEAU I

Produits de condensation et de synthèse.

A) Condensation entre l'aldéhyde cinnamique et les aldéhydes de formule $R' - CH_2 - CH = CR - CHO$.



La discussion sur les caractéristiques spectrographiques, notamment en ultraviolet et en résonance magnétique nucléaire (voir partie « spectroscopique ») confirmera les structures.

Résultats.

Dans les condensations avec le crotonal et l'aldéhyde tiglique, nous avons isolé respectivement, le formyl-2 biphényle $[I]_2$: $Eb_{0,2} = 104°$, et le méthyl-4 formyl-2 biphényle $[II]_2$: $F = 78,5\text{-}79°$.

Dans la condensation avec le méthyl-2 penténal, nous avons isolé : le diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[III]_2$: $F = 38\text{-}39°$, et la diméthyl-2,4 fluorénone $[XV]_2$: $F = 149,5\text{-}150°$, et enfin identifié le diméthyl-4,6 biphénylméthanol-2 $[XIX]_2$ et le formyl-1 diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3 $[V]_2$.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec l'éthyl-2 hexénal où nous avons isolé le diéthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[IV]_2$: $F = 70,5\text{-}71,5°$, et identifié le diéthyl-4,6 biphénylméthanol-2 $[XX]_2$, le formyl-1 diéthyl-3,5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3 $[VI]_2$, et le formyl-1 diéthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-3 $[VI]_2$, et enfin la diéthyl-2,4 fluorénone $[XVI]_2$.

IV. — Condensation entre le méthyl-2 penténal et les aldéhydes para- et ortho-méthylcinnamiques.

Les deux condensations ont été faites pour plusieurs raisons :

1° Étudier l'influence des substituants sur le noyau benzénique au point de vue rendement;

2° Se placer dans les conditions favorables en vue de confirmer la possibilité d'obtention directe de fluorénone dans les condensations.

3° Compléter l'étude spectrale dans la série des formyl-2 biphényles et des fluorénones.

Le choix du méthyl-2 penténal a été dicté par le fait qu'il donnait les meilleurs rendements (voir Chapitre II) et que les produits que nous pouvions obtenir, en particulier les fluorénones, présentaient les substitutions favorables à une étude spectroscopique.

Nous n'avons pu employer qu'un lit de catalyseur renouvelé par rapport à celui utilisé pour les condensations précédentes; d'autre part, les difficultés de préparation des aldéhydes cinnamiques substitués ne nous ont pas permis de nous placer dans des conditions rigoureusement identiques à celles utilisées plus haut. Donc, notre but n'a pas été d'étudier les produits secondaires de la réaction, mais d'isoler l'aldéhyde aromatique et extraire éventuellement la fluorénone formée.

La littérature ne nous fournit aucune donnée sur les formyl-2 biphényles et fluorénones trisubstitués; nous adopterons donc les principes suivants :

1° Il n'y a aucune raison pour que le mécanisme soit différent de celui donné par l'aldéhyde cinnamique non substitué. Donc les substituants en α et γ ($R = R' = CH_3$) du méthyl-2 penténal donneront sur le cycle benzénique portant la fonction aldéhyde les substitutions en 4 et 6.

2° Le substituant que nous introduisons sur le second cycle ne peut être qu'en 4′ avec $[XI]_1$ (paraméthyl) et qu'en 6′ (ou 2′, par suite de la libre rotation) avec $[XII]_1$ (orthométhyl).

Ce sont, en fait, les propriétés spectrographiques qui confirmeront la structure des produits obtenus.

Résultats.

Dans la condensation avec l'aldéhyde para-méthylcinnamique, nous avons isolé le triméthyl-4,6,4′ formyl-2 biphényle $[XII]_2$: $E_{0,2} = 130°$, et la triméthyl-2,4,7 fluorénone $[XXIV]_2$. Avec l'aldéhyde ortho-méthylcinnamique, nous n'obtenons que le triméthyl-4,6,6′(2′) formyl-2 biphényle $[XIII]_2$: $F = 50\text{-}51°$, la fluorénone correspondante ne s'étant pas formée.

V. — Condensation entre l'α-phényl crotonal et les aldéhydes de formule $R'_1 - CH = CH - CHO$

Les raisons qui nous ont conduit à faire les condensations indiquées sont les suivantes :

1° Déterminer l'influence du phényle en α du CHO de la molécule « donneur » pour préciser le mécanisme.

2° Nous pouvions espérer, par suite des résultats antérieurs, aboutir à la série des formyl-3 biphényle avec $R'_1 = H$ (acroléine) et $R'_1 = CH_3$ (crotonal), ce qui nous permettait de compléter l'étude en ultraviolet de l'influence de la position du CHO en -3.

3° Avec l'aldéhyde cinnamique, $R'_1 = C_6H_5$, nous devions aboutir à la série du *para*-terphényle, en particulier si le phénomène de décarbonylation déjà mis en évidence plus haut devait avoir lieu, le produit obtenu serait le *para*-terphényle lui-même, facilement isolable et identifiable.

L'identification des aldéhydes aromatiques obtenus a été faite par les acides correspondants qui sont cités dans la littérature.

Enfin, l'α-phénylcrotonal réagit sur lui-même, avec un rendement faible certes, mais suffisant pour gêner l'extraction des produits intéressants (pour les difficultés d'extraction, voir Partie Expérimentale).

Résultats.

Avec l'aldéhyde cinnamique, nous avons obtenu le *para*-terphényle, alors que l'aldéhyde normalement attendu $[XXI]_2$ est difficilement isolable du mélange. Avec l'acroléine et le crotonal, on isole respectivement le formyl-3 biphényle $[XXVIII]_2$: $Eb_{0,3} = 121°$ et le méthyl-4 formyl-3 biphényle $[XXIX]_2$: $F = 55,5\text{-}37°$.

Conclusions.

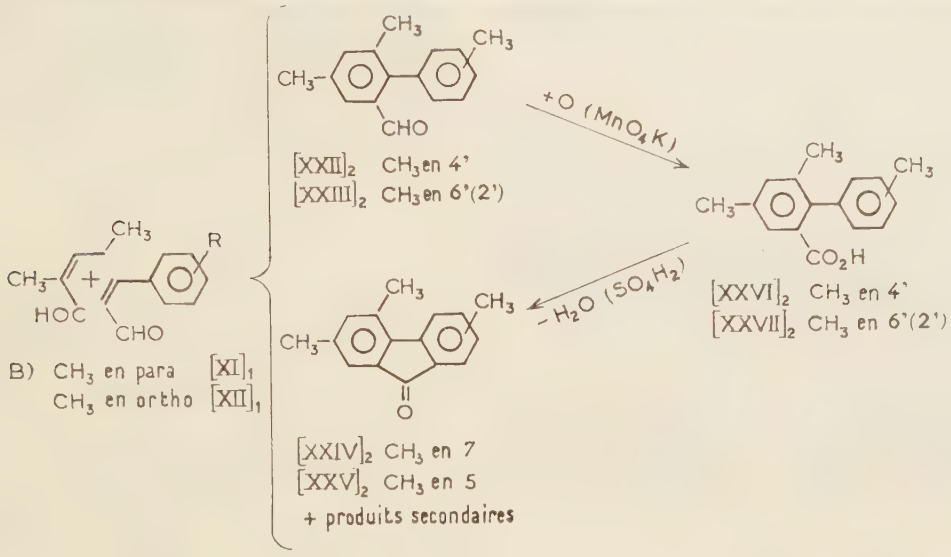
Outre l'aldéhyde aromatique, nous avons pu identifier, grâce à la chromatographie en phase vapeur et aux méthodes spectrographiques les produits secondaires et aussi suivre leur variation quantitative en fonction de la température. Les rendements obtenus ont été excellents par rapport aux condensations faites antérieurement (1, 2 et 3), et, malgré les difficultés d'extraction de l'aldéhyde aromatique, on peut considérer notre méthode comme un moyen de synthèse valable des formyl-2 biphényles, surtout lorsque les aldéhydes du départ sont commerciaux. Le passage aux fluorénones est intéressant car nous introduisons une substitution difficile à obtenir par d'autres synthèses.

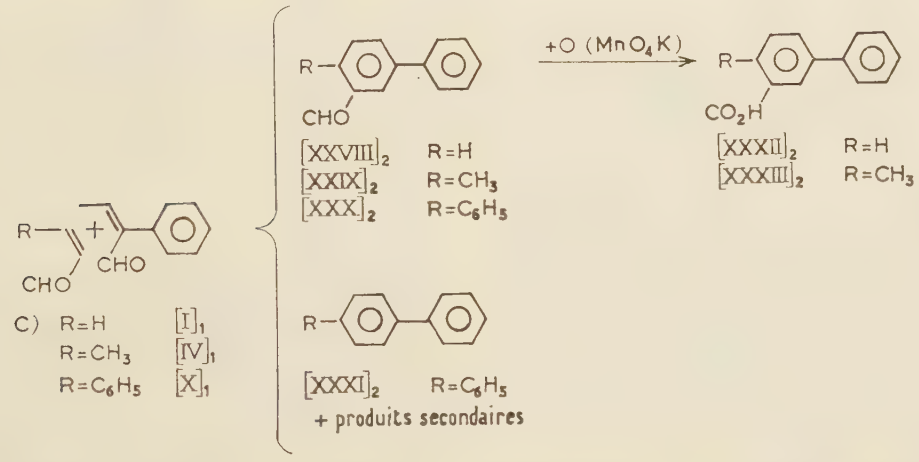
Au point de vue activité biologique, nous signalons que les diméthyl-2,4 et diéthyl-2,4 fluorénones se sont révélées être très actives dans le domaine fongicide, notamment sur l'oïdium du blé et de la courgette. La préparation de ces produits a fait l'objet de dépôts de brevet en France (numéro définitif 1344412) et aux États-Unis (numéro provisoire 316147).

TABLEAU II

Produits de condensation et de synthèse

B) Condensation entre le méthyl-2 penténal et les aldéhydes para et ortho-méthylcinnamique.
C) Condensation entre l'α-phénylcrotonal et les aldéhydes de formule $R'_1 - CH = CH - CHO$.





Partie expérimentale.

Points de fusion.

Ils ont été déterminés au microscope à platine chauffante Leitz; ils ne sont pas corrigés.

Spectres infrarouges (IR).

Ils ont été pris sur le spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 21 à optique de chlorure de sodium.
Intensité des bandes d'absorption :
f (faible), m (moyenne), F (forte), FF (très forte), i (inflexion).

Spectres ultraviolets (UV).

Ils ont été pris sur le spectrophotomètre « Spectrolux » S.A.F.A.S. à réseau. La lecture se fait à 5 Å près; au dessous de 2 200 Å, on opère en atmosphère d'azote. Les solvants utilisés sont : l'hexane normal pour spectroscopie Merck, l'éthanol absolu R.P. Prolabo, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme pour spectroscopie Prolabo.

Spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN).

Ils ont été pris sur le Varian A 60 avec le tétraméthylsilane comme référence interne, sauf mention contraire, les produits ont été dissous à 50 % dans le tétrachlorure de carbone.

Chromatographie de partage en phase vapeur (CPPV).

Nous avons utilisé l'appareil Prolabo. Gaz porteur : hydrogène; colonnes : l = 4 m, ∅ 6 mm; remplissage : silocel C 22, ∅ environ 0,2 mm; phase stationnaire : 20 % en poids de remplissage.
Nous avons utilisé les qualités suivantes : silicone GESF 96, silicone SE 30 et silicone rubber.

A. — Généralités sur les condensations.

Four.

Le four que nous avons utilisé a été décrit antérieurement (1) : il s'agit, en bref, d'un four tubulaire vertical de 1,10 m avec chauffage indépendant sur les deux moitiés, la température y étant stabilisée par un régulateur avec couple.

Catalyseur.

Comme il l'a été précisé antérieurement, c'est la magnésie que nous avons utilisée, « magnésie légère calcinée » Prolabo, que nous avons traitée suivant le mode opératoire déjà décrit (1, 2 et 3).

Nous l'avons utilisée sous forme pastillée cylindrique 4/4 mm d'un poids de 55 mg en moyenne. Les pastilles sont placées dans un tube de « Pyrex », diamètre 25/29 mm, hauteur 1,25 m; poids 120 g (environ 2 200 pastilles) sur une hauteur de 40 cm :

Volume apparent : 195 cm³, volume réel : 100 cm³.

Régénération.

Après réaction, le catalyseur est régénéré par combustion de l'encrassement, par passage à 400°, de 20 l d'air, suivi de 10 l d'oxygène pur. L'activité initiale est toujours conservée, les pastilles se désagrègent toutefois avec le nombre des réactions, le lit de catalyseur est renouvelé partiellement après une vingtaine de condensations.

Conditions opératoires.

Vitesse d'injection.

Sauf mention contraire, l'injection a été réglée à une valeur moyenne de 70 cm³/h. L'expérience nous a prouvé que le débit pouvait varier de 50 à 100 cm³/h, sans changement notable de rendement en accord avec Dupayrat (2).

Quantité de produits de départ injectée.

Sauf mention contraire (cas des condensations entre les aldéhydes para- et ortho-méthylcinnamiques et le méthyl-2 penténal), nous avons injecté 0,5 mole de chacun des composants. Ce qui donne, en volume :

(*)	AC 66 g	αPC 73 g	PMAC 32 g (0,22 mole)	OMAC 35 g (0,24 mole)
C 35 g	125 cm³	135 cm³		
AT 42 g	135 cm³			
MEA 49 g	143 cm³		100 cm³	105 cm³
EPA 63 g	160 cm³			
A 28 g		126 cm³		
αPC 73 g	170 cm³	180 cm³		

(*) Pour les abréviations, voir tableau III (Chapitre II).

Le gradient de température du four n'est pas connu, mais la plus grande précision est obtenue au milieu de celui-ci. Aussi le lit de catalyseur a été placé de manière à ce que son milieu corresponde au centre du four.

Purge. — Avant chaque réaction, l'atmosphère du réacteur a été purgée par passage de 5 l d'azote R, ou éventuellement d'argon.

Après réaction, un courant d'azote est établi dans le réacteur de manière à récupérer les dernières traces de produits volatils.

B. — Étude des condensations.

I. — *Condensations entre l'aldéhyde cinnamique et les aldéhydes de formule* $R' - CH_2 - CH = CR - CHO$.

1° *Condensation avec le crotonal* $[IV]_1$.

Comme on pouvait le prévoir, à côté de la condensation mixte, il fallait s'attendre à ce que le crotonal réagisse sur lui-même avec un bon rendement : 30 % à 350° (sur baryte et chaux) (1), plus de 40 % sur magnésie à 400° (3). Pour clarifier notre étude, nous donnons tout de suite les rendements en produits d'autocondensation obtenus à différentes températures, calculés à partir des chromatogrammes en phase vapeur sur les fractions correspondantes, 65-100°/14 mm :

Température	Rdt %
300°	25
350°	43
400°	45
450°	22

(Aldéhyde ortho-toluique comme produit principal.)

Identification au formyl-2 biphényle $[I]_2$.

Condensation à 400°.

Une première distillation nous donne la fraction suivante :

	Fraction	Poids (g)
/0,6 mm Hg	90-120°	22
	Résidu	16

La C.P.P.V. montre que la fraction indiquée est pure à 88 %; deux méthodes peuvent être employées pour une purification ultérieure :

1° Seconde distillation sur une colonne efficace :

	Fraction	Poids (g)	Pureté (C.P.P.V.)	Rdt
/0,2 mm Hg	103°	2		
	103-107°	19	98 %	20 %
	Résidu	1		

2° C.B.S. (combinaison bisulfitique) :

On obtient une pureté analytique (100 % à la C.P.P.V.), mais l'extraction n'est pas quantitative.

Les constantes sont celles données par le produit régénéré de la C.B.S. (liquide incolore), $Eb_{15} = 162\text{-}163°$, $Eb_{0,7} = 116°$, $Eb_{0,2} = 104°$; $n_D^{23} = 1,624\ 0$. On trouve dans la littérature pour le formyl-2 biphényle : $Eb_{12} = 162°$ (28), $Eb_7 = 150°$ (26), $n_D^{20} = 1,620\ 6$ (15) :

Analyse $C_{13}H_{10}O$: Calc. % : C 85,69 H 5,53
Tr. : 85,65 5,33.

IR (film), $\nu_{cm^{-1}} = 3\ 040$ (m), 2 834 (m), 2 741 (f), 1 689 (F), 1 602 (F), 1 565 (i), 1 475 (m), 1 455 (m), 1 390 (m), 1 252 (F), 1 195 (F), 1 160 (m), 1 102 (m), 1 076 (m), 1 045 (f), 1 030 (F), 828 (F), 758 (FF), 746 (FF) et 702 (FF).

Il présente les deux bandes caractéristiques des aldéhydes aromatiques ortho-substitués (110) à 2 834 et 2 741 cm^{-1} (ν_{C-H}).

Ultraviolet et résonance magnétique nucléaire, voir tableaux V et VI (Chapitre III).

— Dinitro-2,4 phénylhydrazone (aiguilles oranges) [xylène] : F = 207-208,5°.

Analyse $C_{19}H_{14}N_4O_4$:
Calc. % : C 62,98 H 3,89 N 15,46
Tr. : 63,05 3,93 15,49.

— Oxime (aiguilles blanches) [Ether de pétrole-alcool, 50-50] : F = 118-120°.

Analyse $C_{13}H_{11}O$: Calc. % : C 79,16 H 5,62 N 7,10
Tr. : 78,97 5,55 7,20

— Semi-carbazone (cristaux blancs) [alcool aqueux 50 %] : F=202-203°; au capillaire : F=203-204,5°, Litt. =208-209° (27).

Analyse : Calc. % : C 70,27 H 5,48 N 17,56
Tr. : 70,66 5,60 17,48.

L'oxydation permanganique donne l'acide biphénylcarboxylique-2 $[XVII]_2$.
La déshydratation de ce dernier donne la fluorénone $[XIII]_2$ (voir par. C et D).

— Les résultats aux autres températures d'injection sont consignés dans le tableau suivant :

Température	Fraction (°/mm Hg)	Poids (g)	C.P.P.V.		Extrait (C.B.S.)	
			Poids (g)	Rdt %	Poids (g)	Rdt %
300°	100-122/0,5	12,6	11,3	12,5	8	8,7
350°	100-130/1	24,5	21,8	24	13	14,8
400°	100-120/0,6	22	19,3	21	10,2	11,2
450°	100-130/0,6	20	14,3	16	6,1	6,7

2° *Condensation avec l'aldéhyde tiglique* $[V]_1$.

L'aldéhyde tiglique réagit sur lui-même avec un rendement faible au-dessus de 300° (1).

Identification au méthyl-4 formyl-2 biphényle $[II]_2$: *preuve de la substitution en -4.*

Condensation à 350°.

Le condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
/0,2 mm Hg	I.....	< 104°	1,3
	II.....	104-124°	13,15
	III.....	> 124°	11,8
		résidu	7,5

Par amorçage, les fractions II et III cristallisent; on extrait, après lavage soigné à l'éther de pétrole léger, 12,5 g de cristaux,
Les cristaux sont recristallisés trois fois dans l'éther de pétrole. ils se présentent sous forme d'aiguilles blanches :
F = 78,5-79°; $Eb_{0,2}$ = 121,5°.

Analyse $C_{14}H_{12}O$: Calc. % : C 85,58 H 6,16
Tr. : 85,85 6,26.

IR : ($CHCl_3$), $\nu_{cm^{-1}}$ = 3 000 (m), 2 900 (f), 2 848 (m), 2 740 (f), 1 676 (F), 1 610 (F), 1 555 (f), 1 485 (F), 1 390 (F), 1 262 (F), 1 160 (F), 1 119 (m), 1 075 (m), 1 035 (f), 1 008 (F), 942 (F), 898 (F), 831 (FF), 698 (FF); (nujol), $\nu_{cm^{-1}}$ = 952 (F), 900 (f), 826 (F), 757 (FF), 725 (m), 700 (FF).
UV et RMN : voir tableaux V et VI (Chapitre III).
Dinitro-2,4 phénylhydrazone (cristaux orangés) [xylène].
F = 234-236°.

Analyse $C_{20}H_{16}N_4O_4$: Calc. % : C 63,82 H 4,29 N 14,39
Tr. : 63,65 4,40 14,42.

Oxime (cristaux blancs) [Alcool 95°] :
F = 115-116,5°.

Analyse $C_{14}H_3ON$: Calc. % : C 79,59 H 6,20 N 6,63
Tr. : 79,85 6,46 6,56.

Semi-carbazone (cristaux blancs) [alcool 95°].
F = 212-214°.

Analyse $C_{15}H_{15}ON_3$: Calc. % : C 71,12 H 5,97 N 16,59
Tr. : 71,33 6,09 16,43.

L'oxydation conduit à l'acide méthyl-4 biphénylcarboxylique-2 $[XVIII]_2$. La déshydratation cyclisante de l'acide $[XVIII]_2$ conduit à la méthyl-2 fluorénone $[XIV]_2$ (voir par. C et D).
Les condensations aux autres températures n'ont pas apporté de changements majeurs. La C.P.P.V. montre que les fractions sont constituées d'un pic principal : à 300° n'apparaît pas de pic important correspondant au dihydroaromatique en particulier.
Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

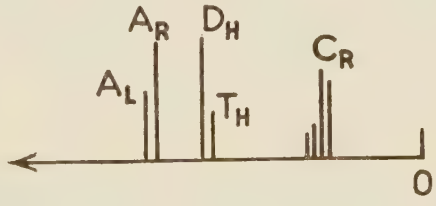
Température	Fraction (°/mm Hg)	Poids (g)	C.P.P.V.		Extrait	
			Poids (g)	Rdt %	Poids (g)	Rdt %
300°	106-122/0,2	12	11,5	11,7		
350°	104-124/0,2	24,9	19,7	20	12,5	12,7
400°	120-128/0,4	28,1	24,5	25	15,5	15,8
450°	105-120/0,1	18	15,3	15,6		

3° *Condensation avec le méthyl-2 penténal* $[VIII]_1$.

Le méthyl-2 penténal réagit sur lui-même avec un rendement très faible (3).

Étude du condensat mixte.

La chromatographie en phase vapeur sur les fractions de distillation correspondant au condensat mixte obtenu à différentes températures d'injection montre plusieurs pics dont les proportions relatives dépendent en grande partie de ce facteur. Nous donnons, ci-dessous, schématiquement, leur position sur une phase stationnaire de « silicone-rubber » à une température entre 230-250°.



De plus, dans les résidus et les dernières fractions de distillation on extrait des cristaux jaunes.

Identification du pic A_R au diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[III]_2$ *(preuve de la substitution 4-6) et des cristaux jaunes à la diméthyl-2,4 fluorénone* $[XV]_2$.

Condensation à 400° :

Le condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
/0,6 mm Hg	I.....	80-130°	15,5
	II.....	> 130°	23,5
	III.....	Résidu	9,5

Des fractions II et III, on extrait, après lavage soigné à l'éther de pétrole, 0,55 g de cristaux jaunes.

La C.P.P.V. montre qu'il est illusoire de vouloir séparer $[III]_2$ (pic A_R) par distillation. C'est donc par C.B.S. que nous l'avons extrait, au total 15 g pour les deux fractions : Rdt = 14 %. Le produit est pur à la C.P.P.V. et correspond au pic A_R.

Diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[III]_2$:

Le liquide jaune obtenu après régénération de la C.B.S. cristallise en cristaux blancs : $Eb_{0,2} = 114°$, $Eb_{0,4} = 120°$; $n_D^{23} = 1,594\ 8$ (liquide surfondu); F = 38-39°.

Analyse $C_{15}H_{14}O$: Calc. % : C 85,68 H 6,71
Tr. : 85,57 6,76.

IR (film), $\nu_{cm^{-1}} = 3\ 050$ (i), 2 906 (m), 2 840 (m), 2 745 (m), 1 689 (F), 1 608 (F), 1 563 (m), 1 470 (F), 1 394 (F), 1 240 (F), 1 156 (F), 1 235 (F), 1 075 (m), 1 025 (m), 1 010 (m), 942 (F), 868 (F), 740 (FF) et 702 (FF).

UV et RMN : voir tableaux V et VI (Chapitre III).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone (cristaux orangés) [xylène] : F = 242,5-243°.

Analyse $C_{21}H_{18}N_4O_4$: Calc. % : C 64,60 H 4,65 N 14,35
Tr. : 64,84 4,61 14,11.

Semicarbazone (cristaux blancs) [alcool aqueux à 50 %] : F = 199°.

Analyse $C_{16}H_{17}N_3O$: Calc. % : C 71,88 H 6,41 N 15,72
Tr. : 71,73 6,55 15,59.

Oxime : Ne se forme pas.

Thiosemicarbazone (plaquettes jaunâtres) [alcool aqueux à 20 %]. F = 222-223°.

Analyse $C_{16}H_{17}SN_3$: Calc. % : C 67,82 H 6,05 N 14,83
Tr. : 68,08 5,94 14,95.

L'oxydation en acide, F = 152-153°, suivie d'une déshydratation cyclisante, donne une fluorénone F = 149,5-150° (cristaux jaunes). Tous les dérivés diméthylés sur un seul noyau sont connus sauf le diméthyl-2,4 : les points de fusion donnés sont nettement inférieurs à celui de notre fluorénone, il ne peut donc s'agir que de la diméthyl 2-4 fluorénone; à titre de comparaison, voici leurs constantes diméthyl-1,2, $Eb_{0,7}$ = 127-130° (64); — 1,3 F = 111° (77); — 2,3 F = 109-110° (78); — 3,4 F = 117° et — 1,4 F = 88-89° (59).

En conclusion nous pensons donc qu'au pic A_R correspond le diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle.

Diméthyl-2,4 fluorénone $[XV]_2$.

Les cristaux isolés dans la fraction II et dans le résidu sont soigneusement lavés à l'éther de pétrole; on en tire 0,65 g, soit un rendement de 0,55 %. Ceux-ci sont recristallisés trois fois dans l'alcool et sublimés (130-140°/0,1 mm Hg).

F = 139,5-140° (aiguilles jaunes).

Analyse $C_{15}H_{12}O$: Calc. % : C 86,51 H 5,81
Tr. : 86,13 5,72.

IR, UV et RMN : rigoureusement identiques au produit de synthèse; le point de fusion du mélange n'est pas abaissé.

Nous identifions donc ces cristaux à la diméthyl-2,4 fluorénone $[XV]_2$.

Identification du pic D_H *au formyl-1 diméthyl-3,5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3* $[V]_2$.

Condensation à 300°.

Le condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
/0,4 mm Hg	I....	< 110°	2,2
	II....	110-135°	14
	III....	> 135°	8,4
	IV....	résidu	4

La C.P.P.V. (mêmes conditions que plus haut) montre, dans toutes les fractions, un pic D_H important. La fraction I contient encore de l'aldéhyde cinnamique. La fraction II montre un pic D_H plus important que A_R.

Étude de la fraction 110-135°.

Après l'élimination partielle de l'aldéhyde aromatique (pic A_R) par C.B.S. (on en extrait 2,5 g), on redistille les produits qui n'ont pas réagi sur une colonne Crismer efficace; on obtient les fractions suivantes :

			C.P.P.V. %		
	Fraction	Poids (g)	D_H	A_R	C_R
/0,6 mm Hg	< 121°	1			
	121-122°	3,15	86	12	0,7
	122-126°	1,6	66,5	21	—
	> 126°	1,8			
	Résidu	1,4			

La fraction 121-122° renferme donc comme le montre la C.P.P.V., une forte proportion de produit dihydroaromatique (86 %). Le spectre IR sur cette fraction montre les bandes suivantes (film) : $\nu_{cm^{-1}} = 3\ 030$ (l), 2 700 (f), 1 666 (F), 1 600 (m), 1 570 (F), ..., 750 et 680 (FF), caractéristiques d'un aldéhyde cyclohexadiénique substitué par un groupement phényle (pic D_H).

$\nu_{cm^{-1}} = 3\ 030$ (i), 2 740 (i), 1 686 (F) : forme une inflexion avec la bande 1 666 cm^{-1} de D_H, 1 600 (m), ..., 868 (m), 740 et 704 (FF), la dernière formant une inflexion avec la bande 680 cm^{-1} de D_H; caractéristiques de l'aldéhyde aromatique $[III]_2$ (pic A_R).

La dinitro-2,4 phénylhydrazone faite sur cette fraction se présente sous forme de cristaux rouges isolés après cinq recristallisations dans l'acétate d'éthyle :

F = 216-217°.

L'analyse concorde bien avec l'aldéhyde dihydroaromatique $[V]_2$:

Analyse $C_{21}H_{20}N_4O_4$:
Calc. % : C 64,27 H 5,14 N 14,28
Tr. : 64,18 5,25 14,27.

Déshydrogénation de fractions équivalentes.

Pour prouver que l'aldéhyde dihydroaromatique $[VII]_2$ donnait bien l'aldéhyde aromatique $[III]_2$ par déshydrogénation, nous avons groupé les fractions équivalentes à la fraction II (110-135°/0,4) de trois condensations faites à 300°, de manière à injecter celles-ci à 400° sur magnésie. Conditions opératoires : inj. 50 cm^3/H, poids de catalyseur 125 g; le lit de catalyseur a été renouvelé, poids de mélange injecté : 30 g. La C.P.P.V. faite directement sur les produits de réaction (20 g recueillis) montre un enrechissement très net en produit A_R aux dépens du pic D_H; en dehors des pics A_L et C_R, aucun autre n'est apparu :

	Mélange de départ %	Après injection à 400°
D_H	63,3	19,2
A_R	25,4	61,1
C_R	6,2	8,5
A_L	5,2	10,3

Identification du pic A_L *au diméthyl-4,6 biphénylméthanol-2* $[XI]_2$. *Étude des produits de cracking : pics* C_R.

Condensation à 450°.

Le condensat mixte donne les fractions suivantes :

		Fraction	Poids (g)
/0,1 mm Hg	I.....	60-120°	17
	II.....	> 120°	11,5
		résidu	19

De la fraction II et du résidu, on extrait 0,590 g de fluorénone $[XV]_2$.

Tableau récapitulatif.

Température	$[III]_2$ A_R C.P.P.V.		$[III]_2$ A_R C.B.S.		$[V]_2$ D_H C.P.P.V.		$[XI]_2$ A_L C.P.P.V.		C_R C.P.P.V.		$[XV]_2$ extrait		Taux d'aromatique %	Rdt global %
	Poids g	Rdt %	Poids g	Rdt %	Poids g	Rdt %	Poids g	Rdt %	Poids g	Rdt %	Poids g	Rdt %		
300°	7,7	7,5	3,2	3	13,1	12,5	1,4	1	1,2	1	—	—	44	22
350°	15,2	14,5	8,9	8,4	14,2	13,3	2,4	2,3	1,5	1,5	—	—	57,3	31,5
400°	25,7	25,5	15	14,2	4,5	4,0	6,3	6	1,8	1,8	0,65	0,6	89,4	38
450°	12,9	12,3	4,5	4,2	1,05	1	6,2	5,9	5,8	5,8	1,29	1,2	96,4	26

Identification de l'alcool $[XI]_2$.

La fraction II est redistillée aprés élimination partielle de l'aldéhyde aromatique $[III]_2$ (pic A_R) par C.B.S. :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,6 mm Hg	I′	140°	1,85
	II′	140-146°	2,45
	III′	146-152°	2,1
		résidu	2

On isole du résidu 0,4 g de fluorénone.

Les fractions II′ et III′ renferment une forte proportion de pic A_L.

Le spectre infrarouge sur cette fraction présente une forte bande à 3 300 cm^{-1} (νO — H). En vue de l'identification, nous avons fait la synthèse de $[XI]_2$ par hydrogénation de l'aldéhyde $[III]_2$: F = 46,5-47° (aiguilles blanches). Injecté en chromatographie en phase vapeur, il présente le même temps de rétention que A_L ; le mélange de l'aldéhyde $[III]_2$ et de l'alcool $[XI]_2$ donne exactement le même chromatogramme que la fraction étudiée; l'adjonction de $[XI]_2$ dans celle-ci augmente quantitativement le pic A_L. Nous l'identifions donc au diméthyl-4,6 biphényl-méthanol-2 $[XI]_2$.

Étude des produits de cracking.

Une seconde distillation de la fraction I après élimination partielle de l'aldéhyde aromatique par C.B.S. donne :

		Fractions	Poids (g)
		—	—
/0,6 mm Hg	I″	< 110°	1,7
	II″	110-122°	1,3
	III″	> 122°	3,4
		résidu	2

On isole du résidu 0,3 g de fluorénone $[XV]_2$.

La fraction II″ renferme exclusivement les pics C_R, comme le montre la C.P.P.V.

Il s'agit d'un mélange complexe. On peut supposer qu'il y ait, soit déméthylation, soit décarbonylation des produits aromatiques formés dans la condensation. Il semble que ce soit les produits de décarbonylation qui l'emportent quantitativement (spectrographie infrarouge).

4° *Condensation avec l'éthyl-2 hexénal* $[IX]_1$.

L'éthyl-2 hexénal réagit sur lui-même avec une très faible rendement quelle que soit la température.

Etude du condensat mixte.

Comme prévu, la chromatographie en phase vapeur sur les fractions du condensat mixte présente les mêmes pics dont les proportions relatives varient selon la température d'injection.

On n'isole pas de fluorénone comme dans le cas précédent; on note toutefois un pic F_L de temps de rétention supérieur aux autres.

Identification du pic A_R *au diéthyl-4,6 formyl-2 biphényle* $[IV]_2$.

Condensation à 400°.

Le condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,1 mm Hg	I	< 112°	6
	II	112-128°	20
	III	> 128°	11
		résidu	10,5

Les fractions II et III cristallisent après amorçage; on obtient, après lavage soigné à l'éther de pétrole léger, 9 g de cristaux; en laissant cristalliser pendant trois semaines, on en récupère encore 5,2 g : au total donc 14,2 g sont extraits.

Diéthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[IV]_2$.

Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux blancs :
F = 70,5-71,5°.

Analyse $C_{17}H_{18}O$: Calc. % : C 85,67 H 7,61
Tr. : 85,52 7,80.

IR ($CHCl_3$), $\nu_{cm^{-1}}$ = 2 967 (m), 2 930 (m), 2 860 (m), 2 756 (m), 1 686 (F), 1 608 (F), 1 560 (f), 1 460 (F), 1 395 (m), 1 265 (F), 1 152 (m), 1 070 (m), 1 010 (m), 932 (m), 890 (F), 702 (FF); (nujol) $\nu_{cm^{-1}}$ = ..., 895 (F), 755, 738 et 712 (FF).

UV et RMN : voir tableaux V et VI (Chapitre III).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone (cristaux orangés) [xylène] :
F = 207,5-208°,5.

Analyse $C_{23}H_{22}N_4O_4$: Calc. % : C 66,01 H 5,30 N 13,39
Tr. : 66,19 5,30 13,51.

Semicarbazone (cristaux blancs) [alcool 95°] :
F = 174-174,5°.

Analyse $C_{18}H_{21}N_3O$: Calc. % : C 73,19 H 7,17 N 14 23
Tr. : 73,07 7,41 14 30.

Identification des pics D_H *et* T_H *au formyl-1 diéthyl-3,5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3* $[VI]_2$ *et au formyl-1 diéthyl-3,5 phényl-6 cyclohexène-3* $[VIII]_2$ *respectivement.*

Condensation à 300°.

Le condensat mixte donne les fractions :

		Fractions	Poids (g)
		—	—
/0,1 mm Hg	I	< 115°	4,4
	II	115-125°	12,4
	III	> 125°	11,2
		résidu	2,5

La C.P.P.V. montre un pic D_H très important dans toutes les fractions surtout la fraction II.

Étude de la fraction 115-125°.

Après extraction partielle de l'aldéhyde aromatique $[IV]_2$ (pic A_R), on en extrait 2,9 g, on redistille la fraction indiquée :

		Fraction	Poids (g)	C.P.P.V. % D_H	T_H	A_R	C_R
		—	—	—	—	—	—
/0,1 mm Hg	I'	< 121°	1				
	II'	121-122°	2,8	77	16	15	0,4
	III'	122-130°	2				
	IV'	> 130°	1				
		résidu	1,2				

C'est la fraction II' qui est la plus intéressante, comme le montre la C.P.P.V.

Le spectre IR sur cette fraction montre un ensemble de bandes suivant :

$\nu_{cm^{-1}} = 2\,690$ (f), 1 666 (F), 1 595 (m), 1 572 (F), ..., aldéhyde cyclohexadiénique $[VI]_2$ (pic D_H).

$\nu_{cm^{-1}} = 1\,715$ (m), 1 645 (m) inflexion dans la bande C = O; aldéhyde cyclohexénique non-conjugué $[VIII]_2$ (pic T_H).

$\nu_{cm^{-1}} = 1\,680$ (m) (inflexion dans la bande C = O 1 666 cm^{-1}), 1 595 (m).

La dinitro-2,4 phénylhydrazone de cette fraction donne, après six recristallisations dans l'acétate d'éthyle, des cristaux rouges : F = 154-155°.

Analyse $C_{17}H_{20}O$: Calc. % : C 65,70 H 5,75 N 13,33
Tr. : 65,69 5,88 13,11.

Nous identifions donc le pic D_H au formyl-1 diéthyl-3,5 phényl-6 cyclohexadiène-1,3 $[VI]_2$ et le pic T_H au produit partiellement hydrogéné $[VIII]_2$;

Identification du pic A_L *au diéthyl-4,6 biphénylméthanol-2* $[XII]_2$, *du pic* F_L *à la diéthyl-2,4 fluorénone* $[XVI]_2$. *Etude des produits de cracking* (*pics* C_R).

Condensation à 450° :

Le condensat donne les fractions:

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,05 mm Hg	I	< 100°	4,75
	II	100-135°	10,50
	III	> 135°	11,75
		résidu	13,25

Les fractions I et II montrent une forte proportion de pics C_R en C.P.P.V.; la fraction III présente un pic A_R important et un pic F_L de temps de rétention plus grand.

Identification de l'alcool $[XII]_2$ (pic A_L).

Après extraction partielle de l'aldéhyde aromatique $[IV]_2$ (pic A_R), on utilise les eaux-mères pour l'identification en C.P.P.V. Elles renferment effectivement une proportion importante d'alcool A_L, dont le temps de rétention est identique à celui donné par l'alcool de synthèse $[XII]_2$.

Identification de la fluorénone $[XVI]_2$. (pic F_L).

La fraction III (après extraction de A_R) est redistillée. La fraction 135-140°/0,07 mm Hg (2,5 g) renferme environ 5 % de F_L. Le spectre IR sur cette fraction donne (film) :

$\nu_{cm^{-1}} = 3\,330$ (m) (alcool $[XII]_2$).

$\nu_{cm^{-1}} = 2\,740$ (f), 1 682 (F), 1 600 (F), ..., aldéhyde aromatique $[IV]_2$ (pic A_R).

$\nu_{cm^{-1}} = 1\,715$ (m), ..., bande C = O du pic F_L.

La comparaison des temps de rétention entre la fluorénone $[XVI]_2$ de synthèse et celui du pic F_L nous fait identifier ce dernier à $[XVI]_2$ selon toute probabilité.

Étude des produits de cracking.

La redistillation des fractions I et II, après extraction de l'aldéhyde aromatique, montre en C.P.P.V. un ensemble de pics complexe dont l'étude est pratiquement impossible. Le spectre infrarouge montre qu'il doit y avoir une majorité de produits décarbonylés.

II. — *Condensation du méthyl-2 penténal sur les aldéhydes para et ortho-méthylcinnamiques* $[XI]_1$ *et* $[XII]_1$.

Les conditions opératoires ont été différentes de celles des condensations précédentes quant aux quantités de produits injectés, cela étant dû aux difficultés de préparation des produits de départ. Les autres conditions sont identiques, à l'exception près que le lit de catalyseur a été partiellement renouvelé en pastilles neuves.

1° *Aldéhyde para-méthylcinnamique* $[XI]_1$.

Température 400°.

La distillation du condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,1 mm Hg	I	< 130°	3
	II	130-140°	10
	III	140-150°	7
		résidu	7

Du résidu, on extrait, après lavage soigné à l'éther de pétrole, 0,55 g de cristaux orangés (Rdt = 1,1 %).

Rdt en condensat mixte : 38,5 %.

Extraction du triméthyl-4,6,4' formyl-2 biphényle $[XXII]_2$.

Une C.B.S. sur les fractions II et III permet d'extraire un liquide jaune pâle que nous identifions à l'aldéhyde $[XXII]_2$; nous en avons obtenu 4,5 g. Voici ses constantes :

Triméthyl-4,6,4' formyl-2 biphényle $XXII]_2$: $Eb_{0,2} = 130°$; $n_D^{24} = 1,586\,0$.

Analyse $C_{16}H_{16}O$: Calc. % : C 85,65 H 7,19
Tr. : 85,45 7,32.

Tableau récapitulatif.

Température	$[IV]_2$ A_R Extrait Poids g	$[IV]_2$ A_R Extrait Rdt %	$[IV]_2$ A_R C.P.P.V. Poids g	$[IV]_2$ A_R C.P.P.V. Rdt %	$[VI]_2$ D_H C.P.P.V. Poids g	$[VI]_2$ D_H C.P.P.V. Rdt %	$[XI]_2$ A_L C.P.P.V. Poids g	$[XI]_2$ A_L C.P.P.V. Rdt %	C_R C.P.P.V. Poids g	C_R C.P.P.V. Rdt %	$[XVI]_2$ F_L C.P.P.V. Poids g	$[XVI]_2$ F_L C.P.P.V. Rdt %	Rdt condensat mixte %	Taux d'aromatique %
300°	5,1	4,2	9,4	7,9	12,4	10,3	1,6	1,3	1,5	1,4	—		20,8	50
350°	9,7	8,1	13,8	10,9	10,95	9,75	3,43	2,8	2,48	2,3	—	—	25,1	64,5
400°	14,2	11,9	20,17	16,9	3,5	2,9	5,1	4,2	2,6	2,4	—	—	26,4	88,8
450°	3,5	2,8	9,7	8,1	2,45	2	2,9	2,4	8,19	7,8	0,5	0,4	20,7	89,8

IR $\nu_{film}^{cm^{-1}}$ = 3 027 (i), 2 920 (m), 2 760 (m), 2 846 (m), 1 684 (F), 1 608 (F), 1 563 (f), 1 396 (F), 1 298 (F), 1 240 (F), 1 186 (f), 1 123 (m), 1 010 (m), 1 216 (f), 1 157 (m), 1 027 (m), 968 (m), 938 (m), 870 (F) et 823 (FF).
UV et RMN : voir tableaux V et VI (Chapitre III).
Dinitro-2,4 phénylhydrazone (cristaux orangés) [AcOEt]. F = 241-242°.

Analyse $C_{22}H_{20}N_4O_4$:

Calc. % :	C 65,33	H 4,99	N 13,86
Tr. :	65,09	4,74	13,86.

Identification des cristaux à la triméthyl-2,4,7 fluorénone $[XXIV]_2$.

Les cristaux orangés extraits sont recristallisés deux fois dans l'alcool et sublimés (108-112°/0,05) :
F = 109-109,5° (aiguilles).

Analyse $C_{16}H_{14}O$: Calc. % : C 85,45 H 6,35
Tr. : 85,49 6,53.

Le point de fusion du mélange avec la fluorénone $[XXIV]_2$ n'est pas abaissé. Les caractéristiques spectrographiques avec cette dernière sont rigoureusement identiques. Nous les identifions donc à la triméthyl-2,4,7 fluorénone $[XXIV]_2$.

2° *Aldéhyde ortho-méthylcinnamique* $[XII]_1$.

Température 400°.

La distillation du condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,2 mm Hg	I	< 120°	2
	II	120-130°	11
	III	> 130°	5
		résidu	5

On n'isole pas de fluorénone.
Rdt en condensat mixte : 33 %.

Extraction du triméthyl-4,5,5'(2')formyl-2 biphényle $[XXIII]_2$

Une C.B.S. sur les fractions II et III permet d'extraire 6,5 g d'un liquide incolore qui cristallise par amorçage :

Triméthyl-4,6,6'(2')formyl-2 biphényle $[XXIII]_2$:

$Eb_{0,2}$ = 131° ; n_D^{25} = 1,585 0 ; F = 50-51° (cristaux blancs).

Analyse $C_{16}H_{16}O$: Calc. % : C 85,68 H 7,19
Tr. : 85,38 7,30.

IR $\nu_{film}^{cm^{-1}}$ = 3 048 (i), 2 907 (m), 2 840 (m), 2 740 (m) 1 692 (F), 1 610 (f), 1 567 (f), 1 394 (m), 1 295 (F), 1 235 (f), 1 155 (m), 1 118 (f), 1 025 (m), 1 006 (m), 965 (f), 866 (F) et 736 (FF),
UV et RMN : voir tableaux V et VI (Chapitre III).

III. — *Condensation de l'α-phénylcrotonal sur les aldéhydes de formule* $R'_1 — CH = CH — CHO$

Les conditions opératoires sont celles indiquées dans l'introduction. Une seule condensation a été faite à 400° pour chacune d'elles.
La condensation de l'α-phénylcrotonal $[VI]_1$ sur lui-même donne, à 400°, une fraction principale $Eb_{0,2}$ = 120-135°, soit 6,3 g pour une mole de produit injectée Rdt = 4,6 %.
Conséquences : Les produits d'autocondensation de $[VI]_1$ vont donc gêner l'extraction des produits de condensation mixte. puisqu'ils ont sensiblement les mêmes points d'ébullition. Nous nous sommes donc contenté d'extraire l'aldéhyde aromatique qui nous interessait par C.B.S., dans le cas où elle ne s'est pas formée, nous n'avons pas pu le purifier. Dans le cas de la condensation avec l'aldéhyde cinnamique nous avons pu extraire le produit de cracking. Dans les deux autres cas les produits secondaires présentent en C.P.P.V. les mêmes temps de rétention que ceux d'autocondensation de $[VI]_1$.

1° *Condensation avec l'acroléine* $[I]_1$, R'_1 = H.

Le condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,2 mm Hg	I	110-120°	11,5
	II	120-135°	8,7
	III	> 135°	5,5
		résidu	13

Rdt en aldéhyde aromatique (C.P.P.V.) = 7,1 %.

Extraction du formyl-3 biphényle $[XXVIII]_2$.

Une C.B.S. sur les fractions II et III permet d'extraire 3 g d'un liquide incolore :

Formyl-3 biphényle $[XXVIII]_2$.

$Eb_{0,3}$ = 121° ; n_D^{18} = 1,627 5. Litt. : Eb_2 = 138-144° (19).

Analyse $C_{13}H_{10}O$: Calc. % : C 85,69 H 5,53
Tr. : 85,36 5,23.

IR $\nu_{film}^{cm^{-1}}$ = 3 018 (m), 2 810 (m), 2 732 (m), 1 698 (F), 1 600 (F), 1 588 (F), 1 453 (F), 1 480 (F), 1 395 (F), 1 300 (F), 1 185 (F), 1 168 (m), 1 091 (f), 1 072 (m), 1 030 (m), 1 005 (f), 867 (m), 898 (F), 803 (F), 757 (FF), 696 (FF).
UV et RMN : voir tableaux V et VI (Chapitre III).
Dinitro-2,4 phénylhydrazone (aiguilles orangées) [AcOEt]. F = 231,5-232° ; F = 236,5° (au capillaire). Litt. : F = 234-235° (19).

Analyse $C_{19}H_{14}N_4O_4$:

Calc. % :	C 62,98	H 3,89	N 15,46
Tr. :	62,90	4,22	15,71.

L'oxydation donne l'acide biphénylcarboxylique-3 (voir par. C)

2° *Condensation avec le crotonal* $[IV]_1$, $R'_1 = CH_3$.

Comme prévu, le crotonal réagit sur lui-même avec un rendement de 41 %. Le condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,4 mm Hg	I	130°	4
	II	130-140°	22
		résidu	17

Rdt en aldéhyde aromatique (C.P.P.V.) = 8,5 %.

Extraction du méthyl-4 formyl-3 biphényle $[XXIX]_2$.

Une C.B.S. sur la fraction II permet d'extraire 3 g d'un liquide incolore qui cristallise. La C.P.P.V. montre qu'il correspond un pic A_R.

Méthyl-4 formyl-2 biphényle $[XXIX]_2$.

$Eb_{0,3}$ = 119-120° ; n_D^{21} = 1,631 2 ; F = 35,5-37° (cristaux blancs).

Analyse $C_{14}H_{12}O$: Calc. % : C 85,68 H 6,13
Tr. : 85,41 6,13.

IR : $\nu_{CS_2}^{cm^{-1}}$ = 3 027 (m), 2 925 (f), 2 835 (f), 2 718 (m), 1 700 (F). 1 379 (m), 1 302 (m), 1 176 (F), 1 200 (m), 1 145 (f), 1 075 (f), 1 025 (f), 1 000 (f), 794 (m), 894 (F), 832 (F), 757 (FF), et 695 (FF).
UV et RMN : voir tableaux V et VI (Chapitre III).
L'oxydation donne l'acide méthyl-4 biphénylcarboxylique-3 (voir par. C).

3° *Condensation avec l'aldéhyde cinnamique,* $R'_1 = C_6H_5$.

Le condensat mixte donne les fractions :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,2 mm Hg	I	110-140°	8,1
	II	140-145°	16,2
		résidu	15

Nous récupérons dans le réfrigérant de sortie du four des cristaux C_1 qui sont soigneusement lavés à l'éther de pétrole; on en recueille 2,2 g. De la fraction II, on en extrait 0,8 g.

La C.P.P.V. sur la fraction II montre que celle-ci renferme un pic principal A_R, 51 % du total, soit 8,1 g, le reste étant constitué des produits de dégradation et d'autocondensation de l'α-phénylcrotonal. L'injection comparée montre que les cristaux C_1 ne donnent pas le pic A_R mais un pic très étalé de temps de rétention élevé (pic C_R). Une C.B.S. sur cette fraction ne donne rien. Elle est redistillée :

		Fraction	Poids (g)
		—	—
/0,1 mm Hg	I'	130-140°	8
	II'	140-142°	3,1
		résidu	3

La fraction II' renferme 65 % de pic A_R. Dans cette fraction on extrait 0,1 g de cristaux C_1. Puis, au bout de huit jours, se déposent des cristaux C_2 dont l'injection en C.P.P.V. montre qu'ils correspondent au pic A_R.

Identification des cristaux C_2.

On extrait péniblement de la fraction II' 0,4 g de cristaux; nous avons fait cinq recristallisations dans l'éther de pétrole avec ébullition prolongée sur terre « activée » sans pouvoir obtenir un produit pur. Nous donnons à titre indicatif :

F = 84-86,5°.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 3 020 (m), 2 840 (i), 2 730 (ff), 1 695 (m), 1 600 (m), 1 175 (f), 1 130 (f), 1 117 (f), 1 064 (f), 1 028 (f), 1 010 (m), 911 (m), 884 (m), 833 (F), 755 (FF), 695 (FF).

UV : λ^{Max}_{EtOH} Å, (ε) = 2 135 (28 400) et 2 635 (26 600).

Les cristaux C_2 semblent donc correspondre au formyl-2 para-terphényle $[XXX]_2$; Rdt (C.P.P.V.) = 6,3 %.

Identification des cristaux C_1 ou *para-terphényle* $[XXXI]_2$.

Après lavage soigné à l'éther de pétrole signalé plus haut, on les recristallise trois fois dans le benzène en présence de terre activée. On termine par une sublimation :

F = 204,5-206° (plaquettes grises), Litt. : F compris entre 205 et 210° (57). Les cristaux ont été comparés avec un échantillon de para-terphényle obtenu par une autre synthèse (81).

Analyse $C_{18}H_{14}$: Calc. % : C 93,87 H 6,13
Tr. : 93,77 6,30.

IR, : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 3 041 (m), 3 013 (m), 1 415 (f), 1 403 (f), 1 214 (m), 1 075 (m), 1 020 (f), 1 007 (m), 854 (f), 911 (f), 891 (f), 842 (m), 832 (m), 752 (FF), 732 (F), 695 (FF).

UV : $\lambda^{Max}_{CHCl_3}$, Å, (ε) = 2 820 (28 000). Litt :
$\lambda^{Max}_{CHCl_3}$ = 2 800 Å (ε = 25 000) (80), λ^{Max}_{EtOH} = 2 769 Å (ε = 32 000) (79).

C. — Synthèse des acides biphénylcarboxyliques 2 et 3.

Mode opératoire général.

Nous avons utilisé l'oxydation par le permanganate en solution diluée et à froid.

Pour 0,1 mole d'aldéhyde, nous avons employé un excès de permanganate, 19 g, dissous dans environ 900 cm³ d'eau, l'aldéhyde étant dissout dans 2 000 cm³ d'acétone; les proportions relatives eau et acétone pouvant varier suivant la solubilité de ce dernier; L'ensemble est placé dans un erlenmeyer muni d'un réfrigérant et on laisse 20 à 24 h, avec agitation. Le mélange réactionnel est alors filtré sur « terre d'infusoires », puis rendu basique par une solution de carbonate de soude à 10 %. On chasse alors l'acétone par distillation. La solution aqueuse est de nouveau filtrée, puis acidifiée par l'acide chlorhydrique par exemple : l'acide précipite. Il est filtré, lavé à l'eau et séché. La recristallisation se fait généralement dans l'alcool. Les acides cités ont tous été sublimés après recristallisations.

Acide biphénylcarboxylique-2 $[XVII]_2$.

Formyl-2 biphényle $[I]_2$:
1,99 g (0,010 9 mole); Acétone : 185 cm³;
MnO_4K : 2,04 g; Eau ... : 90 cm³;
Tr. ....: 1,75 g; Rdt = 81 %.

Après deux recristallisations dans le mélange hexane-acétone (9-1) et une sublimation (110-115°/0,1 mm de Hg) :

F = 111-111,5° (cristaux blancs). Litt. : F entre 110,5° et 112° (30, 32, et 37), entre 112 et 113° (15, 31, 35 et 36);

Pour l'acide biphénylcarboxylique-4 : F = 216° (52, 53) et 221-222° (55, 56).

Analyse $C_{13}H_{10}O_2$: Calc. % : C 78,77 H 5,09
Tr. : 78,72 5,28

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 3 030, 2 900 et 2 720 (f dans une bande forte), 1 690 (F), 1 600 (m), 1 570 (m), 1 452 (m), 1 400 (m), 1 285 (F), 1 148 (m), 1 095 (f), 1 075 (f), 1 045 (f), 1 010 (m), 925 (f) et 697 (FF).

$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = 1 685 (F), 1 600 (m), 1 555 (f), ..., 920 (f), 778 (m), 753 (FF), 745 (m), 702 (FF).

Acide méthyl-4 biphénylcarboxylique-2 $[XVII]_2$.

Méthyl-4 formyl-2 biphényle $[II]_2$:
4,61 g (0,023 5 mole); Acétone : 400 cm³;
MnO_4K : 4,55 g; Eau ... : 175 cm³;
Tr. ....: 3,50 g; Rdt = 70 %.

Après deux recristallisations dans l'alcool aqueux à 50 % et une sublimation (155-160°/0,1 mm de Hg) :

F = 157-159° (cristaux blancs). Litt. : F = 155° (34) et 152° (40).

Analyse $C_{14}H_{12}O_2$: Calc. % : C 79,22 H 5,70
Tr. : 79,27 5,76.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = bande large vers 3 000 cm⁻¹, 1 696 (F), 1 600 (m), 1 560 (m), 1 475 (m), 1 410 (m), 1 290 (F), 1 095 (m), 1 073 (m), 1 035 (f), 1 008 (m), 831 (F), 696 (FF).

$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = 1 671 (F), ..., 950 (F), 902 (m), 836 (F), 770 (FF), 733 (m) et 701 (FF).

Acide diméthyl-4,6 biphénylcarboxylique-2 $[XIX]_2$.

Diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[III]_2$:
2,718 g (0,011 5 mole); Acétone : 230 cm³;
MnO_4K : 2,4 g; Eau ... : 100 cm³;
Tr. ....: 2,29 g; Rdt = 88 %..

Après deux recristallisations dans un mélange hexane-acétone (7-3) et une sublimation (148-155°/0,1 mm de Hg) :

F = 152-153° (cristaux blancs).

Analyse $C_{15}H_{14}O_2$: Calc. % : C 79,62 H 6,24
Tr. : 79,46 6,20.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 2 850 (F), 2 600 (f), 1 680 (F), 1 610 (F), 1 565 (f), 1 465 (m), 1 440 (m), 1 302 (F), 1 271 (f), 1 240 (m), 1 010 (m), 918 (f), 872 (m), 690 (FF).

$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = 1 679 (F), ..., 940 (m), 870 (f), 772 (m), 724 (m) et 702 (FF).

Acide diéthyl-4,6 biphénylcarboxylique-2 $[XX]_2$.

Diéthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[IV]_2$:

7 g (0,029 4 mole); Acétone : 520 cm³;
MnO_4K : 5,56 g; Eau ... : 230 cm³;
Tr. ... : 5,66 g; Rdt = 76,7 %.

Après deux recristallisations dans l'alcool à 95° et une sublimation (119-123°/0,05 mm de Hg) :
F = 127-129° (cristaux blancs).

Analyse $C_{17}H_{10}O_2$: Calc. % : C 80,28 H 7,13
Tr. : 80,57 7,24.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = bande large vers 3 000 cm^{-1}, 1 685 (F), 1 600 (m), 1 560 (f), 1 400 (m), 1 282 (F), 890 (m), 695 (F).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = 1 688 (F), ..., 1 250 (f), 1 228 (m), 1 215 (m), 1 148 (m), 1 060 (m), 1 009 (f), 930 (m), 890 (m), 756 (F), 718 (m), 702 (FF).

Acide triméthyl-4,6,4' biphénylcarboxylique-2 $[XXVI]_2$

Triméthyl-4,6,4' formyl-2 biphényle $[XXII]_2$:

0,62 g (0,002 8 mole) ; Acétone : 50 cm^3 ;
MnO_4K : 0,54 g ; Eau ... : 25 cm^3 ;
Tr. ... : 0,465 g ; Rdt = 70 %.

Après deux recristallisations dans l'alcool à 95° et une sublimation (175-180°/0,05 mm de Hg) :
F = 190-191° (cristaux blancs).

Analyse $C_{16}H_{16}O_2$: Calc. % : C 79,97 H 6,71
Tr. : 79,67 6,51.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 2 875 (F), 1 685 (F), 1 606 (m), 1 298 (F).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = 1 688 (F), 1 602 (m), 1 309 (F), 1 245 (m), 1 212 (m), 1 152 (f), 1 109 (f), 1 006 (m), 870 (F), 818 (F), 722 (FF).

Acide triméthyl-4,6,6' (2') biphénylcarboxylique-2 $[XXVII]_2$.

Triméthyl-4,6,6' (2') formyl-2 biphényle $[XVIII_2]$:

2 g (0,008 9 mole) ; Acétone : 160 cm^3 ;
MnO_4K : 1,7 g ; Eau ... : 80 cm^3 ;
Tr. ... : 1,6 g ; Rdt = 75 %.

Après deux recristallisations dans l'alcool à 95° et une sublimation (135-140°/0,05 mm de Hg) ;
F = 137,5-138° (cristaux blancs)

Analyse $C_{16}H_{16}O_2$: Calc. % : C 79,97 H 6,71
Tr. : 80,16 6,50.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 2 900 (F), 1 700 (F), 1 610 (m), 1 302 (F), 1 037 (m).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = 1 694 (F), 1 610 (m), 1 668 (f), 1 300 (F), 1 241 (m), 1 218 (m), 1 150 (m), 1 116 (f), 1 050 (m), 871 (m), 762 (F), 724 (FF).

Acide biphénylcarboxyliques-3 $[XXXII]_2$.

Formyl-3 biphényle $[XVIII]_2$:

0,52 g (0,002 85 mole) ; Acétone : 45 cm^3 ;
MnO_4K : 0,54 g ; Eau ... : 20 cm^3 ;
Tr. ... : 0,42 g ; Rdt = 75 %.

Après deux recristallisations dans l'alcool aqueux à 25 % et une sublimation (165-170°/0,05 mm de Hg) :
F = 165,5-166° (cristaux blancs). Litt. : F = 166° (48, 82) et 161-162° (54).

Analyse $C_{13}H_{12}O_2$: Calc. % : C 78,77 H 5,09
Tr. : 78,40 4,82.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = large bande vers 3 300, 1 691 (F), 1 591 (m), 1 312 (F), 1 256 (F), 1 080 (m), 1 045 (m), 926 (m), 907 (f), 695 (FF).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = ..., 822 (m), 779 (m), 742 (FF), 697 (FF).

Acide méthyl-4 biphénylcarboxylique-3 $[XXXIII]_2$.

Méthyl-4 formyl-2 biphényle $[XIX]_2$:

0,558 g (0,002 95 mole) ; Acétone : 48 cm^3 ;
MnO_4K : 0,542 g ; Eau ... : 20 cm^3 ;
Tr. ....: 0,450 g ; Rdt = 75 %.

Après deux recristallisations dans l'alcool à 95° et une sublimation (205°/0,05 mm de Hg) :
F = 209,5-210° (aiguilles blanches). Litt. : F = 209-210° (46).

Analyse $C_{14}H_{12}O_2$: Calc. % : C 79,22 H 5,70
Tr. : 79,40 5,53.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{T.H.F.}$ = 1 710 (F), 1 605 (f) et 1 580 (f).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = 1 690 (F), 1 380 (F), 1 255 (m), ..., 906 (m), 836 (m), 760 (F), 720 (m), 698 (m).

D. — Synthèse des alcoyl-fluorénones.

Mode opératoire.

Nous avons utilisé l'acide sulfurique concentré comme déshydratant. Pour 2 g d'acide biphénylcarboxylique-2 nous avons utilisé environ 100 cm^3 d'acide. On laisse le mélange réagir avec agitation, entre une et 2 h. On verse alors le mélange réactionnel sur de la glace : la fluorénone précipite. On l'extrait à l'éther, neutralise cette phase par une solution de CO_3Na_2 à 10 %, lave à l'eau, puis on la sèche sur SO_4Mg ; enfin, on chasse l'éther. Les fluorénones obtenues sont recristallisées généralement dans l'alcool ; elles sont toutes sublimables.

Remarque. — Les spectres UV et RMN sont donnés dans les tableaux VII et VIII (Chapitre III).

Fluorénone $[XIII]_2$.

Acide biphénylcarboxylique-2 :

1 g (0,005 0 mole) ; SO_4H_2 : 50 cm^3 ;
Tr. : 0,7 g ; Rdt = 70,6 %

Après une recristallisation dans l'hexane et une sublimation (80-90°/0,1 mm de Hg) : F = 84-85° (cristaux jaunes). Litt. : F = 83,5-84,5° (15, 35).

Analyse $C_{13}H_8O$: Calc. % : C 86,65 H 4,48
Tr. : 86,78 4,45.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 3 060 (m), 1 718 (F), 1 612 (F), 1 300 (F), 1 192 (F), 1 152 (F), 1 096 (F), 948 (m), 916 (FF), 810 (m), 735 (FF), 668 (FF).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = ..., 920 (F), 825 (m), 750 (m), 737 (FF), 670 (FF).
$\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 1 718 ; $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 1 709 (bandes C=O). Litt. : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 1 720 (72) et 1 718 (73).
Le spectre dans l'ultraviolet est caractéristique de la fluorénone. Jones (74) donne λ^{Max}_{EtOH}, en Å, (log ε) = 2 480 (4,79), 2 570 (5,00), 2 930 (3,54), 3 780 (2,43) et 3 925 (2,40).

Méthyl-2 fluorénone $[XIV]_2$.

Acide méthyl-4 biphénylcarboxylique-2 $[XVIII]_2$:

1,12 g (0,005 3 mole) ; SO_4H_2 : 60 cm^3 ;
Tr. : 0,984 g ; Rdt = 95 %.

Après une recristallisation dans l'alcool à 95° et une sublimation (85-95°/0,2 mm de Hg) :
F = 91-92,5° (aiguilles jaunes). Litt. : F = 91-92° (38, 65) ; 92° (60, 58, 75) et 92,5-93,5° (76).

Analyse $C_{14}H_{10}O$: Calc. % : C 86,57 H 5,19
Tr. : 86,56 5,32.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 3 025 (m), 2 910 (m), 1 717 (F), 1 605 (F), 1 278 (F), 1 177 (F), 1 132 (m), 1 107 (F), 1 038 (f), 1 003 (f), 954 (F), 900 (m), 828 (FF), 761 (FF) et 735 (FF).
$\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 1 718, $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 1 709 (bandes C=O). Litt. : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 1 720 (72).
Le spectre dans l'ultraviolet est en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature. On donne (61) : λ^{Max}_{EtOH}, en Å, (log ε) = 2 520 (4,72), 2 600 (4,93), 2 940 (3,49) et 4 000 (2,41). L'allure de la courbe donnée par E. Lippert et H. Walter (60) est en très bon accord avec nos résultats, y compris la structure fine ; enfin à titre indicatif, Smith et Bayer (76) donnent pour la bande de plus grande longueur d'onde ($n \rightarrow \pi^*$) λ^{EtOH}_{Max} = 4 000 Å.

Diméthyl-2,4 fluorénone $[XV]_2$.

Acide diméthyl-4,6 biphénylcarboxylique-2 $[XIX]_2$:

1,11 g (0,049 mole) ; SO_4H_2 : 50 cm³ ;
Tr. : 0,952 g ; Rdt = 93 %.

Après une recristallisation dans l'alcool à 95° et une sublimation (130-140°/0,1 mm de Hg) :
F = 139,5-140° (aiguilles jaunes).

Analyse $C_{15}H_{12}O$: Calc. % : C 86,51 H 5,81
Tr. : 86,41 5,92.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 1 709 (F), 1 612 (F), 1 582 (m), 1 309 (F), 1 188 (m), 1 142 (m), 1 096 (m), 1 045 (m), 1 025 (f), 968 (m), 872 (F), 882 (F).
$\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 1 715 (bande C = O).

Diéthyl-2,4 fluorénone $[XVI]_2$.

Acide diéthyl-4,6 biphénylcarboxylique-2 $[XX]_2$:

5 g (0,019 6 mole) ; SO_4H_2 : 200 cm³ ;
Tr. : 4,242 g ; Rdt = 91,6 %.

Après une recristallisation dans l'hexane et une distillation (on utilise l'appareil à sublimation, 125-130°/0,1 mm de Hg) :
F = 44-47° (cristaux jaunes).

Analyse $C_{17}H_{16}O$: Calc. % : C 86,40 H 6,83
Tr. : 86,12 6,93.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 1 716 (F), 1 605 (F), 1 290 (m), 1 260 (f), 1 182 (m), 1 040 (f), 1 065 (f), 1 004 (f), 949 (f), 838 (m), 822 (m), 739 (FF).
$\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 1 715, $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 1 703 (bandes C = O).

Triméthyl-2,4,7 fluorénone $[XXIV]_2$.

Acide triméthyl-4,6,4′ biphénylcarboxylique-2 $[XXVI]_2$:

0,2 g (0,000 84 mole) ; SO_4H_2 : 10 cm³
Tr. : 0,100 g ; Rdt = 53 %.

Après une recristallisation dans l'alcool à 95° et une sublimation (108-112°/0,05 mm de Hg) :

F = 109,5-110,5° (cristaux orangés).

Analyse $C_{16}H_{14}O$: Calc. % : C 85,45 H 6,35
Tr. : 85,35 6,36.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 1 712 (F), 1 615 (m), 1 240 (F), 1 155 (m), 1 104 (m), 1 045 (F), 868 (F), 828 (F).
$\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 1 713 ; $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 1 703 (bande C = O)

Triméthyl-2,4,5 fluorénone $[XXV]_2$.

Acide triméthyl-4,6,6′ (2′) biphénylcarboxylique-2 $[XXVII]_2$:

0,6 g (0,002 5 mole) ; SO_4H_2 : 30 cm³ ;
Tr. : 0,480 g ; Rdt = 86,5 %.

Après une recristallisation dans l'alcool à 95° et une sublimation (110-115°/0,05 mm de Hg) :
F = 112,5-113,5° (aiguilles jaunes).

Analyse $C_{16}H_{14}O$: Calc. % : C 85,45 H 6,35
Tr. : 85,21 6,26.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CS_2}$ = 1 717 (F), 1 610 (m), 1 585 (f), 1 305 (F), 1 282 (F), 1 225 (m), 1 142 (m), 1 030 (F), 975 (m), 869 (F), 805 (m), 755 (F).
$\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 1 717 ; $\nu^{cm^{-1}}_{CHCl_3}$ = 1 712 (bande C = O).

E. — Autres synthèses.

1° *Synthèse de quelques biphénylméthanols-2.*

Ils ont été préparés à partir de l'aldéhyde aromatique correspondant par hydrogénation sur nickel de Raney, selon la méthode de Delepine (88). A partir du formyl-2 biphényle $[I]_2$, méthyl-4 formyl-2 biphényle $[II]_2$, diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[III]_2$ et du diéthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[IV]_2$ nous avons obtenu successivement :

Biphénylméthanol-2 $[XI]_2$.

F = 49,5-50,5° (cristaux blancs) [éther de pétrole-éther : 9-1] ; certains auteurs le signalent comme un liquide (69, 70 et 71), sauf Cookson et Mann (68) avec qui nous sommes en bon accord : F = 50-51° et (67) où le point de fusion est inférieur au nôtre : F = 41-42°.

Analyse $C_{13}H_{12}O$: Calc. % : C 84,75 H 6,57
Tr. : 84,73 6,63.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 3 552 (m), 3 300 (m), 3 020 (m), 2 845 (m), 1 595 (f), 1 191 (m), 1 110 (f), 1 071 (f), 1 010 (F), 700 (FF).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = ..., 759 (F), 744 (FF), 700 (FF).
RMN : δ en p.p.m., [nombre de protons] : 2,81 [1] (proton de l'hydroxyle), 4,32 [2], un multiplet centré à 7,16 [9].

Méthyl-4 biphénylméthanol-2 $[X]_2$.

F = 41,5-43° (cristaux blancs) [éther de pétrole].

Analyse $C_{14}H_{14}O$: Calc. % : C 84,81 H 7,12
Tr. : 85,13 7,25.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 3 597 (f), 3 320 (F), 1 615 (f), 1 156 (m), 1 122 (f), 1 070 (f), 1 007 (f), 886 (m), 824 (F), 700 (FF).
RMN : δ en p.p.m. [nombre de protons] : 2,23 [3], 3,2 [1] (proton de l'hydroxyle), 4,29 [2], multiplet centré à 7,11 [8].

Diméthyl-4,6 biphénylméthanol-2 $[XI]_2$.

F = 46,5-47° (aiguilles blanches) [éther de pétrole).

Analyse $C_{15}H_{16}O$: Calc. % : C 84,87 H 7,60
Tr. : 84,95 7,67.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{film}$ = 3 250 (FF), 2 875 (F), 1 605 (m), 1 665 (f), 1 290 (f), 1 155 (m), 1 065 (F), 1 009 (F), 885 (FF), 765 (FF), 700 (FF).
RMN : δ en p.p.m. [nombre de protons] : 1,94 [3], (CH_3 en 6), 2,26 [3] (CH_3 en 4), 2,32 [1] (proton de l'hydroxyle), 4,08 [2], multiplet centré à 7,10 [7].

Diéthyl-4,6 biphénylméthanol-2 $[XII]_2$.

$Eb_{0,4}$ = 137°, n_D^{21} = 1,573 5 (liquide incolore).
Le liquide renferme quelques traces d'aldéhyde de départ qu'il est impossible d'éliminer par distillation.

Analyse $C_{17}H_{20}O$: Calc. % : C 84,95 H 8,39
Tr. : 84,40 8,52.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{film}$ = 3 320 (FF), 2 900 (m), 2 840 (m), 1 605 (m), 1 562 (f), 1 152 (m), 1 072 (F), 1 090 (F), 875 (FF), 762 (FF), 701 (FF).

2° *Synthèse du diméthyl-2,4 fluorène* $[XXI]_2$.

Nous l'avons préparé à partir de la diméthyl-2,4 fluorénone $[XV]_2$ par la méthode de Wolf-Kichner modifiée par Huang Minlon (87).

Mode opératoire :

1 g de fluorénone $[XV]_2$ (0,004 8 mole) réagit avec l'hydrazine (0,7 cm³) dans 10 cm³ d'alcool à reflux pendant 2 h. Les cristaux d'hydrazone précipitent. On chasse l'excès d'hydrazine et l'alcool, puis on ajoute 15 cm³ de diéthylène glycol et 0,8 g de potasse. On porte alors à 170-180° pendant 3 h. Au refroidissement, le fluorène précipite en cristaux blancs, on essore et lave à l'eau acidulée. On en obtient 0,753 g. Rdt = 80 %. F = 67-67,5° (cristaux blancs).

Analyse $C_{15}H_{14}$: Calc. % : C 92,74 H 7,26
Tr. : 92,69 7,22.

IR : $\nu^{cm^{-1}}_{CCl_4}$ = 1 610 (m), 1 585 (f), 1 400 (m), 1 375 (f), 1 310 (f), 1 248 (f), 1 218 (f), 1 032 (m), 950 (m), 848 (F), 727 (FF).
$\nu^{cm^{-1}}_{nujol}$ = ..., 847 (F), 775 (F), 734 (FF).
UV : λ^{Max}_{EtOH}, en Å, (ε) = 2 180 (19 000), 2 600 (17 800), 2 650 (14 400), 2 695 (22 400), 2 810 (14 400), 2 895 (9 560), 3 010 (4 700).
RMN : δ en p.p.m. [nombre de protons] : 2,31 [3], 2,60 [3], 3,70 [2], 6,81 [1], multiplets centrés à 7,25 [4] et 7,75 [1].

F. — Préparation des aldéhydes α-éthyléniques de départ.

Les aldéhydes ortho et para-méthylcinnamiques ont été préparés par la méthode de Scholtz (85), l'α-phénylcrotonal par la méthode de Kuhn (84) et l'aldéhyde α-isopropylcinnamique selon (86).

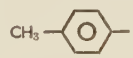
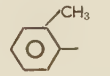
CHAPITRE II

Contributions à l'étude du mécanisme,

Comme nous l'avons déjà précisé, le mécanisme retenu dans ce genre de condensations est la réaction de MICHAËL suivie de crotonisation (3). Toutefois les conditions de la réaction sont inhabituelles pour un tel mécanisme : nous sommes en phase vapeur (températures comprises entre 350 et 400°) et en milieu hétérogène (magnésie). Même, de telles températures donnent généralement la réaction inverse par coupure de la molécule (7). Cela implique de toute évidence que le catalyseur hétérogène joue un rôle important. D'autre part, compte tenu des résultats favorables obtenus avec l'aldéhyde cinnamique et ses homologues, nous avons pu émettre un certain nombre d'hypothèses quant aux facteurs régissant le mécanisme des condensations : configuration de la molécule, effets stériques et électroniques des substituants. Enfin, nous avons pu étudier, après leur identification, la variation des produits intermédiaires ou secondaires de la réaction, en fonction de la température. En particulier, nous avons pu

TABLEAU III

Aldéhydes α-éthyléniques de départ.

Nomenclatures	[ ]$_1$	Abréviations utilisées dans les tableaux	Formules (*)			
			« Donneur » $R'CH_2 - CH = CR - CHO$		« Accepteur » $R'_1 - CH = CR_1 - CHO$	
			R′	R	R′$_1$	R$_1$
Propènal. Acroléine	I	A			H	H
Méthyl-2 propène-2 al-1. α-Méthyl acroléine	II	αMA			H	CH_3
Éthyl-2 propène-2 al-1. α-Éthyl acroléine	III	αEA			H	C_2H_5
Butène-2 al-1. Crotonal	IV	C	H	H	CH_3	H
Méthyl-2 butène-2 al-1. Aldéhyde tiglique	V	AT	H	CH_3	CH_3	CH_3
Phényl-2 butène-2 al-1. α-Phényl crotonal	VI	αPC	H	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
Pentène-2 al-1. β-Éthyl-acroléine	VII	βEA	CH_3	H	C_2H_5	H
Méthyl-2 pentène-2 al-1. α-Méthyl β-éthyl acroléine	VIII	MEA	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3
Éthyl-2 hexène-2 al-1. α-Éthyl β-propyl acroléine	IX	EPA	C_2H_5	C_2H_5	C_3H_7	C_2H_5
Phényl-3 propène-2 al-1. Aldéhyde cinnamique	X	AC			C_6H_5	H
Méthyl-4 phényl-3 propène-2 al-1. Aldéhyde paraméthyl cinnamique.	XI	PMAC				H
Méthyl-4 phényl-3 propène-2 al-1 Aldéhyde orthométhyl cinnamique.	XII	OMAC				H
Phényl-3 méthyl-2 propène-2 al-1. Aldéhyde α-méthyl cinnamique	XIII	αMAC			C_6H_5	CH_3
Phényl-3 isopropyl-2 propène-2 al-1. Aldéhyde α-isopropyl cinnamique.	XIV	αIAC			C_6H_5	$(CH_3)_2CH$ —

(*) Explication dans l'introduction.

mettre en évidence les facteurs stériques régissant l'aromatisation et autres phénomènes de déshydrogénation. Nous donnerons, avant d'aborder ces problèmes, deux mises au point, l'une sur les mécanismes proposés antérieurement, l'autre sur le catalyseur.

Remarque. — Nous avons adopté le système de notation général suivant : $R'CH_2 - CH = CR - CHO$ pour l'une des molécules réagissantes et $R'_1 - CH = CR_1 - CHO$, R', R, R'_1 et R_1 pouvant être des groupements alcoyles ou phényles. La nécessité d'une telle notation apparaîtra au cours de ce chapitre : il faut, en effet, et quel que soit le mécanisme envisagé, faire réagir deux molécules de ce type pour expliquer la formation de cycles benzéniques Le tableau III tient compte de ces remarques : les cases blanches dans la colonne « molécule donneur » indique que les aldéhydes envisagés ne peuvent réagir sur eux-mêmes puisqu'ils ne possèdent pas de groupement $R' - CH_2$.

I. — Mise au point sur les mécanismes proposés antérieurement.

Ils peuvent se classer en trois groupes :

— réaction de crotonisation, suivie d'une réaction diénique interne;
— réaction diénique;
— réaction de Michaël suivie d'une crotonisation.

Nous insisterons surtout sur la dernière citée, les deux autres ayant été abandonnées.

Crotonisation.

On peut envisager deux possibilités, d'une part crotonisation d'une molécule sur le carbone en γ de l'autre, suivant le schéma :

$$R'_1 - CH = CR_1 - CHO + CH_2 - CH = CR - CHO \quad (R' \text{ sur } CH_2)$$
$$\xrightarrow{-H_2O} R'_1 - CH = CR_1 - CH = CH - CH = CR - CHO \quad (R' \text{ sur } CH)$$

et, d'autre part, sur le carbone en α, nécessitant une déconjugaison préalable de la double liaison suivant le schéma :

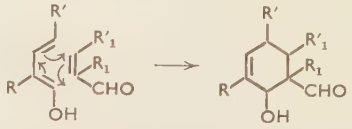
$$R'_1-CH=CR_1-CHO + H_2C-CH=CH-R' \rightleftharpoons CH=CH-CH_2-R' \quad (CHO \text{ sur } CH)$$
$$\downarrow -H_2O$$
$$R'_1 - CH = CR_1 - CH = C - CH = CH - R' \quad (CHO \text{ sur } C)$$

les aldéhydes triéthyléniques formés se réarrangeant en aldéhyde aromatique par réaction de Diels-Alder interne suivie d'une déshydrogénation (voir références 1, 2 et 3).

La première possibilité citée ne conduit pas à des aldéhydes aromatiques identifiés dans nos condensations, sauf dans quelques cas simples (1, 2). D'ailleurs, même dans les cas les plus favorables, par exemple réaction du benzaldéhyde sur le crotonal, nous n'avons pu obtenir de produit de crotonisation. La seconde possibilité pourrait expliquer la formation de benzaldéhydes *méta*-substitués dans la condensation du crotonal avec les homologues de l'acroléine, α-méthyle $[II]_1$ et α-éthyle $[III]_1$ (2). Il est à noter que cette possibilité a été envisagée pour expliquer la formation d'aldéhyde *para*-toluique lors de la condensation du crotonal sur lui-même en milieu acide (10). Là non plus le mécanisme n'est pas généralisable.

Synthèse diénique.

Elle nécessite l'énolisation d'une molécule suivant le schéma ci-dessous qui réagirait sur une autre, non énolisée :



Un tel mécanisme pourrait expliquer la plupart des condensations entreprises jusqu'à maintenant, sauf le cas de la condensation du crotonal sur les dérivés α-substitués de l'acroléine. Toutefois les réactions diéniques se font à des températures nettement inférieures et les aldéhydes α-éthyléniques sont surtout diénophiles avec leur double liaison et leur carbonyle $\left(-C=\overset{\frown}{C}-C=\overset{\frown}{O}\right)$. Tiquet (1) l'a toutefois envisagé pour expliquer la condensation de l'aldéhyde tiglique sur lui-même en catalyse hétérogène et en phase vapeur, proposition qui a été abandonnée postérieurement (3) au profit de l'addition de Michaël.

Réaction de MICHAËL.

Un tel mécanisme a été proposé par Nielsen (8) pour expliquer la condensation de l'éthyl-2 hexénal $[IX]_1$ sur lui-même en présence de potasse méthanolique. Il a été généralisé par J. Wiemann et P. Lacroix (3) au cas des condensations en milieu hétérogène. Son grand mérite est d'expliquer l'ensemble des condensations faites au laboratoire.

Appliqué aux condensations d'aldéhydes α-éthyléniques, un tel mécanisme postule la formation du carbanion en γ du CHO sur l'une des molécules réagissantes suivant le schéma :

$$R' - CH_2 - CH = CR - CHO + B^{\ominus}$$
$$\rightleftharpoons R' - \overset{\ominus}{C}H - CH = CR - CHO + BH$$

Cependant on pourrait envisager sa formation en α du CHO suivant le schéma :

$$R' - CH_2 - CH = CH - CHO$$
$$\rightleftharpoons R' - CH = CH - CHR - CHO + B^{\ominus}$$
$$\rightleftharpoons R' - CH = CH - \overset{\ominus}{C}R - CHO + BH$$

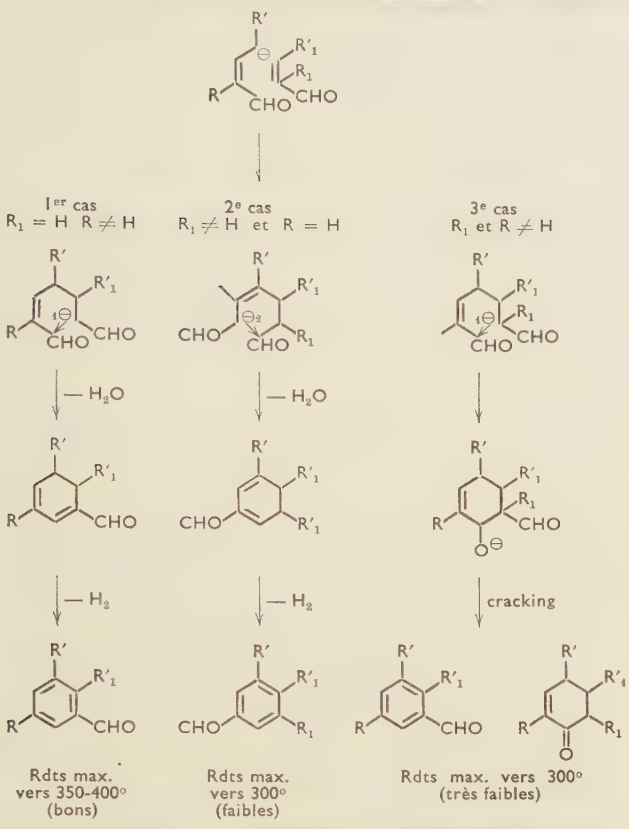
L'oxyde de mésityle donne un mécanisme de ce genre dans sa condensation avec la méthyl-vinyl-cétone (4) en milieu hétérogène, sa forme non conjuguée existant à l'équilibre dès la température ordinaire. Il semble qu'il n'en soit pas de même pour les aldéhydes utilisés.

Cela est dû au fait que les aldéhydes employés sont substitués en α, ce qui stabilise la forme conjuguée (sauf le crotonal, mais il n'est pas substitué en γ : la forme conjuguée est la plus stabilisée); une discussion plus détaillée sera faite plus loin.

Donc le carbanion formé en γ du CHO sur la molécule « donneur » réagit sur une seconde molécule, « accepteur », en β du CHO. Il se forme ainsi un dialdéhyde-1,7 (jamais isolé dans les conditions de la réaction) qui peut se cycliser par aldolisation puis crotonisation interne. A ce stade, trois cas sont à envisager suivant les substituants R_1 et R. Si $R_1 = H$ et $R \neq H$, la charge négative se porte en α du CHO de ce qui était la molécule accepteur et la crotonisation se fait dans le sens 1.

C'est le cas le plus favorable quant aux rendements. Si $R_1 \neq H$ et $R = H$, la crotonisation se fait dans le sens 2, la charge négative s'étant portée du côté de ce qui était la molécule « donneur », cela nécessitant une déconjugaison

TABLEAU IV



préalable (influence du substituant R′), ce qui expliquerait les rendements faibles [condensations du crotonal sur les dérivés α de l'acroléine (2)]. Si R_1 et $R \neq H$, la crotonisation dans les deux sens est impossible, seule une aldolisation est possible, elle se ferait dans le sens 1 comme dans le cas du mécanisme proposé par Nielsen (8) en milieu homogène; toutefois, si le rendement est notable dans le cas de l'aldéhyde tiglique ($R' = H$, $R = R_1 = R'_1 = CH_3$) (1), ils sont très faibles pour les homologues supérieurs. De plus, si l'aromatisation est facile dans les deux premiers cas, elle nécessite dans le dernier des phénomènes de cracking, ce qui complique d'autant l'étude du condensat.

II. — **Étude du catalyseur.**

Son choix; Étude physico-chimique.

Nous avons utilisé, comme catalyseur, la magnésie qui présente de nombreux avantages sur les autres oxydes de métaux alcalino-terreux, baryte et chaux en particulier; elle ne se « gonfle » pas par hydratation en cours de réaction, elle est facilement regénérable par combustion de l'encrassement, de ce fait elle donne des résultats plus reproductibles.

L'étude physico-chimique n'a pas fait l'objet d'une étude particulière. Toutefois nous pouvons signaler un certain nombre de faits qui prouvent toutes les difficultés rencontrées.

La sélectivité de certaines réactions comme la conversion du butanol en butanal et butadiène est liée aux dimensions des cristallites de magnésie (20).

Quelqu'ait été le traitement (température et temps de chauffage) subi par la magnésie du commerce que nous utilisons, les rendements, pour une réaction donnée (crotonal sur l'acroléine par exemple), ne varient pratiquement pas (2); il apparaît donc que les qualités de la magnésie sont acquises lors de la préparation de celle-ci : en effet, les dimensions des mailles dépendent de la température de calcination du carbonate (19).

Il existe toujours une hydratation résiduelle dans la magnésie [pour les références, voir thèse de Lacroix (3)] qui a rendu impossible une mesure d'aire spécifique par un B.E.T.

La magnésie utilisée contient en impuretés les éléments Al, Fe, Co, Si et B à des teneurs inférieures à 1 °/oo (3).

Catégorie à laquelle il appartient.

Germain (9), reprenant la classification faite par Roginskii (12), classe la magnésie dans la catégorie des catalyseurs isolants (avec les autres oxydes de métaux alcalino terreux). Ces catalyseurs donnent lieu à des réactions attribuables à des acides de Lewis en catalyse homogène : isomérisation, cracking, déshydratation. Contrairement aux semi-conducteurs, les perturbations électroniques restent localisées, la chimisorption ayant pour siège les accidents structuraux. Dans le cas de la magnésie, on met en évidence des propriétés de déshydrogénation et d'hydrogénation imputables généralement aux semi-conducteurs, ce qui a fait envisager aux auteurs (1, 2 et 3) l'hypothèse que la magnésie pouvait être semi-conductrice. En fait, une telle hypothèse doit être écartée. Des travaux récents (21, 22) ont encore prouvé que la conductibilité de la magnésie est purement ionique et apparaît à très haute température; l'adjonction d'impuretés, si elle modifie la conductibilité, n'en modifie pas la nature qui reste ionique.

Son rôle.

Le problème du rôle du catalyseur est complexe.

En effet, vis-à-vis des molécules réagissantes, il peut être double, à la fois donneur et accepteur d'électrons sur les défauts structuraux de la surface libérant soit des charges positives (Mg^{++} ou Mg^{+}), ou des « trous », soit des charges négatives (O^{--} ou O^{-}). La chimisorption se faisant sur des centres très localisés, il n'est pas étonnant que la dimension de la maille cristalline joue un rôle important, comme il l'a été précisé plus haut. Il est à noter que, dans certains cas, la magnésie se comporte plutôt comme le ferait un semi-conducteur de type « *p* » (23), ce qui impliquerait une prédominance à être accepteur d'électrons.

III. — **Effets électroniques et stériques régissant les condensations.**

A la suite des précisions données aux paragraphes I et II, nous allons émettre, à la lumière des faits expérimentaux, des hypothèses quant à l'adsorption éventuelle des molécules réagissantes. Nous garderons toutefois formellement le schéma de la réaction de Michaël. Nous considérerons donc une molécule « accepteur » et une molécule « donneur », le rôle du catalyseur vis-à-vis de chacune d'elles et les effets électroniques et stériques régissant leur adsorption sur celui-ci et leur soudure.

Molécule « accepteur », $R'_1 — CH = CR_1 — CHO$.

1) *Faits expérimentaux.*

a) L'aldéhyde cinnamique $[X]_1$ est fortement adsorbé sur le catalyseur. En effet, bien que ne réagissant pas sur lui-même dans les conditions de la réaction, nous avons

remarqué que, lors des condensations mixtes avec un autre aldéhyde α-éthylénique, une faible quantité d'aldéhyde cinnamique de départ était récupérée après distillation. Par exemple, le tableau ci-dessous donne les proportions, en poids, d'aldéhyde cinnamique récupéré après distillation lors de la condensation avec le crotonal à deux températures extrêmes.

Température	% ayant réagi	% récupéré
300°	12	2
400°	24	15

Si l'on tient compte du fait que, dans les conditions de distillation que nous avons employées au maximum 5 % d'aldéhyde cinnamique polymérise, à 300°, 80 % environ de celui-ci reste adsorbé, à 400° c'est environ 56 %. A 300°, le catalyseur, après réaction, est considérablement encrassé; lorsqu'on augmente la température, l'aldéhyde cinnamique tombe du réacteur soit intact, soit sous forme polymérisée. C'est le cas classique d'une désorption à température plus élevée, elle est pratiquement totale vers 450°.

b) Avec la même molécule « donneur » et dans des conditions analogues, l'aldéhyde cinnamique donne les meilleurs rendements dans le sens suivant :

A.C. et ses homologues $[XI]_1$ et $[XII]_1$ > crotonal $[IV]_1$ et acroléine $[I]_1$ (3) > β-furyl acroléine (5)

Les résultats obtenus par les auteurs (3) et (5) nous montrent que l'on peut relier l'adsorption aux rendements, en particulier la β-furyl acroléine s'adsorbe peu (5).

c) La substitution en α du groupement — CHO est défavorable à l'adsorption et aux rendements. Il était intéressant de comparer les homologues α-substitués de l'aldéhyde cinnamique à l'aldéhyde cinnamique lui-même. En effet, nous avons signalé plus haut que la condensation du crotonal avec les dérivés α-substitués de l'acroléine $[II]_1$ et $[III]_1$ donnait de mauvais rendements.

Les arguments présentés par Lacroix (3) et Dupayrat (2) sont d'ordre stérique. La condensation mixte de l'α-méthyl cinnamaldéhyde $[III]_1$ et du crotonal donne un rendement très faible (2 %), et, chose importante, nous récupérons presque intégralement l'aldéhyde de départ. Dans les mêmes conditions, nous avons injecté l'aldéhyde cinnamique, ses dérivés α-méthyle $[XIII]_1$ et α-isopropyle $[XIV]_1$ seuls. Le résultat est net, les aldéhydes $[XIII]_1$ et $[XIV]_1$ ne s'adsorbent pratiquement pas.

Produit injecté (50 g, 400°)	Produit récupéré : (chromatographie en phase vapeur)	Observations
A. C. $[X]_1$	30 g soit 60 %	Aucun polymère, un peu de cracking (2 %).
αMC $[XIII]_1$	47 g — 94 —	Aucun polymère, pas de cracking.
αIAC $[XIV]_1$	48 g — 96 —	Aucun polymère, un peu de cracking (0,5 %).

2) *Interprétations des résultats.*

La molécule « accepteur » est chimisorbée sur le catalyseur. Cette adsorption est reliée aux rendements des condensations mixtes avec une même molécule « donneur », plus la molécule est adsorbée, meilleur est le rendement.

Il est logique de penser que l'adsorption se fait par le pôle le plus riche en électrons, l'oxygène du carbonyle en l'occurence, sur un centre attracteur de doublets électroniques.

La molécule ainsi chimisorbée voit probablement renforcée sa polarité alternée déjà acquise, favorisant une attaque nucléophile en β du carbonyle. On peut même envisager la formation d'un carbocation; les substituants du carbone en β se trouvant dans un même plan, l'attaque pourrait se faire, soit d'un côté, soit de l'autre de celui-ci.

Ces considérations entraînent les conséquences suivantes :

1° La chimisorption par l'oxygène du carbonyle implique un effet stérique à l'approche du catalyseur.

2° Un effet électron-donneur des substituants R_1 et surtout R'_1 pouvant accentuer ou atténuer la polarité de la molécule (polarité intrinsèque et mobilité des électrons du doublet libre de l'oxygène, formation du carbocation) et stérique (attaque du carbanion et formation du carbocation). Nous allons donc envisager ces différents facteurs dans ce qui suit.

3) *Configuration et adsorption.*

1er *cas* — $R'_1 = H$.

Comme nous l'avons précisé plus haut, c'est le cas le plus favorable, en l'occurence l'aldéhyde cinnamique et ses homologues $[XI]_1$ et $[XII]_1$, le crotonal et l'acroléine. Il se trouve que ces produits ont la configuration *s-trans* (13). L'approche du catalyseur en est aisée : le C = O et la double liaison étant parallèles, la molécule peut ainsi s'adsorber par l'oxygène du carbonyle. Le résultat est que, selon toute probabilité, la molécule adsorbée est pratiquement perpendiculaire à la surface du catalyseur. L'attaque ultérieure du carbanion en est grandement facilitée, comme le montre la figure 1.

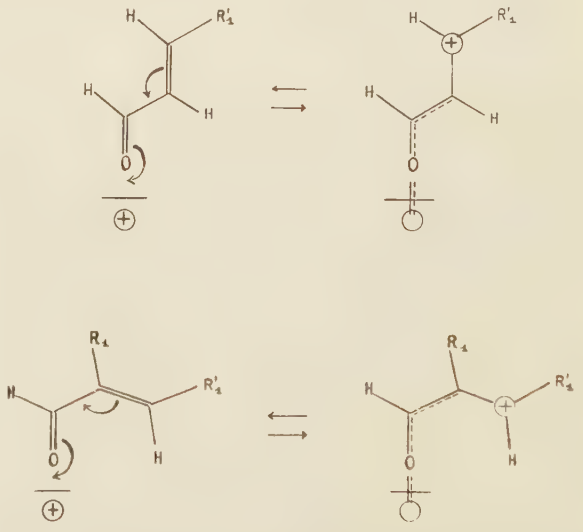


Fig. 1. — Adsorption de la molécule sur le catalyseur suivant la configuration; formation du carbocation.

2e *cas* — $R'_1 \neq H$.

Deux possibilités peuvent se présenter : ou la molécule est *s-cis*, cas le plus fréquent, ou elle est *s-trans*. La configuration des aldéhydes α-éthyléniques substitués en α est peu connue. L'α-méthylacroléine $[II]_1$ et l'aldéhyde tiglique $[V]_1$ sont probablement *s-trans*, les homologues supérieurs *s-cis* (13). Les dérivés α-substitués de l'aldéhyde cinnamique $[XIII]_1$ et $[XIV]_1$ et l'α-phénylcrotonal $[VI]_1$ ont la configuration *s-cis*, selon les premiers résultats d'un travail en collaboration.

a) Configuration s-cis.

Dans ce cas, la molécule, pour s'adsorber, doit se « coucher » sur le catalyseur, la liaison C = C étant presque parallèle à la surface du catalyseur (fig. 2). Cette position est peu favorable à l'attaque du carbanion, d'autant que les effets stériques des substituants R_1 et R'_1 deviennent prédominants. L'α-méthyl cinnamaldéhyde $[XIII]_1$ a une

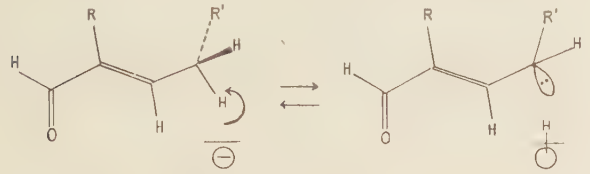
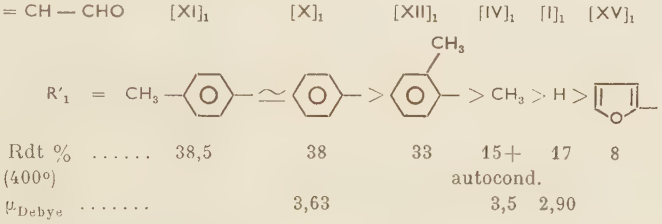


Fig. 2. — Formation du carbanion en γ du CHO.

configuration telle que le substituant $R_1 = CH_3$ empêche la coplanéité entre le noyau benzénique ($R'_1 = C_6H_5$) et la double liaison, ce qui augmente d'autant l'encombrement stérique; cela est valable aussi pour le dérivé α-isopropyle



Rdt % (400°)	38,5	38	33	15+ autocond.	17	8
μ_{Debye}		3,63		3,5	2,90	

$[XIV]_1$ dont le substituant $R_1 = CH(CH_3)_2$ est encore plus encombrant; même remarque pour l'α-phénylcrotonal $[VI]_1$. Sans effet stérique particulier, il apparaît que la configuration *s-cis* soit défavorable. En effet, les résultats d'un travail en collaboration (6) nous indiquent que la benzylidène-acétone dont la configuration *s-cis* est nettement établie (13) s'adsorbe sur le catalyseur. Dans les condensations mixtes, avec un même aldéhyde « donneur », les rendements, dans des conditions identiques, sont nettement défavorables par rapport à ceux donnés avec l'aldéhyde cinnamique; par exemple, le rendement de la condensation avec le méthyl-2 penténal $[VIII]_1$ est de 38 % pour l'aldéhyde cinnamique, et de 8 % pour l'autre (6). Le rendement augmente lorsqu'on diminue la quantité de benzylidène-acétone injectée jusqu'à une certaine limite évidemment. Cela nous prouve que celle-ci sature rapidement les centres actifs à cause de sa position sur le catalyseur. Nous avons négligé le fait que le système — = = — COR a une polarité intrinsèque moins forte que celle du système — = = — CHO (18) de toute façon, cela n'explique pas la très grande différence de rendement.

b) Configuration s-trans.

Dans ce cas nous devrions conserver les avantages énoncés plus haut. Toutefois, l'effet stérique du substituant en α devient primordial (voir fig. 1). Si l'on prend l'α-méthylacroléine $[II]_1$ ou l'aldéhyde tiglique $[V]_1$, l'encombrement du méthyle est déjà important, ce qui explique les rendements faibles mais notables de la condensation du crotonal sur $[II]_1$ et de l'aldéhyde tiglique sur lui-même (2). Dès que l'on passe aux homologues supérieurs, l'encombrement interdit pratiquement toute adsorption, ce qui expliquerait les rendements négligeables de la condensation du crotonal avec l'α-éthylacroléine (2).

En conclusion nous avons envisagé les deux configurations possibles lorsque $R_1 \neq H$. Nous avons vu qu'à des degrés divers elles sont défavorables; mais il est évident que la configuration des aldéhydes α-éthyléniques aux températures où nous opérons n'est pas connue, on pourrait envisager une conversion *s-cis* ⇌ *s-trans*; on peut toutefois estimer que la forme thermodynamiquement la plus stable à température ordinaire l'emporte encore en phase vapeur.

4) *Effets électroniques.*

1° *Influence du substituant* R'_1.

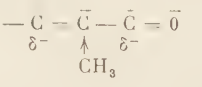
Une classification des molécules « accepteurs » pour la réaction de Michaël classique montre que le système le plus favorable est — CH = CH — CHO par rapport, en particulier, au système — CH = CH — COR; l'aldéhyde cinnamique ($R'_1 = C_6H_5$) est le meilleur « accepteur » (18). Il est évident que, dans notre cas, la polarité intrinsèque du système conjugué joue dans le même sens, de même que pour l'effet électron-donneur du substituant R'_1. Une classification des substituants, pour une molécule « donneur », en l'occurence le méthyl-2 penténal (et pour un substituant $R_1 = H$; configuration *s-trans*) donne :

Un tel classement n'est donné qu'avec quelques réserves. En effet, les conditions opératoires n'ont pas été rigoureusement les mêmes pour l'ensemble des condensations : conditions identiques pour $[I]_1$ et $[IV]_1$ (3), analogues pour $[X]_1$, $[XI]_1$, $[XII]_1$, le cas de la β-furyl-acroléine étant différent des autres (entraînement avec le benzène) (5). Toutefois les conditions employées par les auteurs et nous-mêmes ne sont pas radicalement différentes et l'allure du classement est certainement bonne, au cas du crotonal près malheureusement. Il réagit, en effet, sur lui-même de manière très compétitive et il est le seul; il est difficile d'envisager dans quelle mesure l'autocondensation perturbe la condensation mixte mais il est probable cependant que les 2 % de différence entre lui et l'acroléine $[I]_1$ sont nettement inférieurs à son effet : nous avons donc placé le groupement — CH_3 avant — H.

De cette manière, le classement est facilement explicable. Il est normal que le noyau benzénique donne les meilleurs rendements : d'une part, il entraîne une forte délocalisation électronique en accentuant la polarité du système, donc la facilité d'adsorption et, d'autre part, il augmente la stabilité du carbocation, si toutefois il se forme. Les différences entre les homologues de l'aldéhyde cinnamique sont minimes et restent dans la limite des erreurs expérimentales; on peut expliquer toutefois l'écart de 5 % entre $[XI]_1$ et $[XII]_1$ par la plus grande difficulté du groupement *ortho*-benzénique à se mettre dans le même plan que les autres substituants lors de la formation du carbocation; d'autre part, le noyau benzénique *ortho*-substitué n'est pas coplanaire avec la double liaison (visible sur un modèle moléculaire), diminuant d'autant la conjugaison, donc la polarité du système. Vient ensuite le groupement CH_3, aux réserves près faites plus haut, dont les effets sont les mêmes que pour le groupement benzénique. A titre indicatif, nous avons signalé les moments dipolaires des systèmes $[X]_1$, $[IX]_1$ et $[I]_1$ qui vont dans le même sens que notre classement comme il fallait s'y attendre. Le cas de la β-furyl acroléine $[XV]_1$ est très nettement défavorable (4); cela pourrait s'expliquer par la présence de l'hétéroatome, la molécule ayant peut-être tendance à s'adsorber de ce côté.

2° *Influence du substituant* R′.

L'effet inducteur-donneur du groupement alcoyle en α perturbe la polarité alternée du système conjugué :



il n'est donc pas étonnant qu'il soit défavorable au point de vue électronique. On peut donner, à titre d'exemple, le moment dipolaire de l'α-méthyl acroléine $[II]_1$ $\mu_{sol} = 2{,}72$ D (14) alors que celui de l'acroléine $[I]_1$ est de 2,90 D (13).

Molécule « donneur ».

$$R' — CH_2 — CH = CR — CHO.$$

Les données expérimentales sont moins nombreuses et moins nettes que pour le cas de la molécule « accepteur ». Les difficultés de préparation des homologues supérieurs du crotonal non substitués en α ($R'CH_2 — CH = CH — CHO$) ne nous ont pas permis d'étudier l'influence du substituant en γ à l'exclusion de celui en α. Nous émettrons toutefois des hypothèses relatives à la formation du carbanion et aux effets des substituants en α et γ (R et R′).

1) *Formation du carbanion.*

Nous avons vu que les auteurs ont admis qu'il se formait sur le carbone en γ du CHO (3). En effet, la soudure se fait de toute évidence sur ce carbone (3) avec les aldéhydes « donneurs » que nous avons utilisés. On peut envisager deux modes d'action :

1° Une excitation purement thermique de la molécule faisant apparaître une grande mobilité des hydrogènes du carbone en γ : ils sont en effet réputés « acides » chez les composés carbonylés α-éthyléniques, comme nous l'avons signalé plus haut.

2° Une adsorption sur un centre basique du catalyseur, son action étant analogue à l'action de la base dans la réaction de Michaël classique.

Les deux modes sont certainement valables. L'acidité de l'hydrogène dépend en effet de la température, le rôle du catalyseur étant de fixer le proton sur un centre négatif, l'adsorption, si adsorption il y a, ne devant pas être « forte » (voir fig. 2).

2) *Faits expérimentaux.*

Le tableau ci-dessous nous donne une classification des molécules « donneurs » utilisées pour une molécule « accepteur » donnée, l'aldéhyde cinnamique en l'occurence; les conditions opératoires ont été aussi voisines que possible :

Donneur..	$MEA^{[VIII]}_1$	$EPA^{[IX]}_1$	$C^{[V]}_1$	$AT^{[V]}_1$	$\alpha PC^{[VI]}_1$
Rdt%...	38	27	24 + auto-condensation	25	8,5

La remarque la plus importante est que le méthyl-2 penténal $[VIII]_1$ donne de loin les meilleurs rendements alors que l'α-phénylcrotonal $[VI]_1$ est nettement défavorable. C'est encore la place du crotonal qui est équivoque, car il donne, comme nous l'avons vu, un rendement élevé sur lui-même, alors que, pour les autres, les rendements sont à peu près analogues (1, 2 et 3) et faibles.

3) *Interprétations : effet des substituants* R *et* R′.

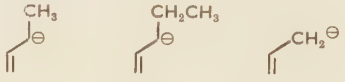
La configuration de la molécule ne semble pas jouer un rôle primordial d'après les résultats du paragraphe précédent. Les effets électroniques semblent, eux, importants, notamment les substitutions en α et γ. On peut envisager deux effets qui favorisent la réactivité de la molécule :

1° le renforcement de la mobilité de l'hydrogène en γ;

2° la stabilisation du carbanion formé, donc augmentation de sa « basicité ».

a) *Substitution en* γ.

Ce qui ressort du paragraphe 2 est que la substitution par un groupement méthyle est favorable : pour un substituant R donné (nous considérons en première approximation que l'effet entre CH_3 et C_2H_5 est peu différent en α) le classement suivant peut être donné :



« donneur ».....	$MEA^{[VIII]}_1$	$EPA^{[IX]}_1$	$AT^{[V]}_1$
Rdt %.....	37	27	25

ce qui va bien dans le sens d'une plus grande stabilité, donc d'une plus grande « basicité » du carbanion.

b) *Substitution en* α.

Comme nous l'avons précisé dans le cas de la molécule « accepteur », la substitution est défavorable à la polarité intrinsèque du système; donc cela va perturber l'acidité de l'hydrogène en γ. On peut établir le classement suivant qui corrobore bien cette hypothèse (pour R′ = H) si l'on note que pour le noyau benzénique s'ajoute un effet stérique important.

R	H	CH_3	C_6H_5
« donneur »	C	AT	αPC
Rdt %	24+ autocond.	25	8,5

Il est à remarquer toutefois que, malgré sa substitution en α, le méthyl-2 penténal donne le meilleur rendement; cela implique que l'effet favorable du substituant en γ l'emporte sur celui défavorable en α, c'est-à-dire qu'il aurait été intéressant d'utiliser le penténal $[VII]_1$, corps substitué uniquement en γ. Dans ce cas, on conserverait certainement une grande réactivité, celle-ci étant plus grande que celle du méthyl-2 penténal; la soudure se ferait, selon toute probabilité en α, du moins en partie car nous aurions l'équilibre :

$$CH_3—CH_2—CH=CH—CHO \rightleftharpoons CH_3—CH=CH—CH_2—CHO$$

(dans la plupart des modes de formation nécessitant, soit un milieu basique, soit un milieu acide les deux formes coexistent). Malheureusement la préparation de cet aldéhyde, en quantité suffisante pour faire une condensation, est particulièrement laborieuse.

Soudure des deux molécules et cyclisation.

Cette soudure a déjà été décrite formellement. Une fois la soudure faite, la molécule se désorbe et la charge négative se porte en α du CHO; la cyclisation par aldolisation (suivie de crotonisation) doit être immédiate. Les cas 1° et 3° cités plus haut (tableau IV) suivant les substituants R et R_1 sont explicables exactement de la même manière. Le cas 2° est à notre avis moins certain car, dans ce cas, la formation du carbanion en α du CHO après déconjugaison est possible : l'utilisation du crotonal comme molécule donneur conduit au même produit suivant que le carbanion se forme en α ou en γ.

IV. — **Étude des effets secondaires.**

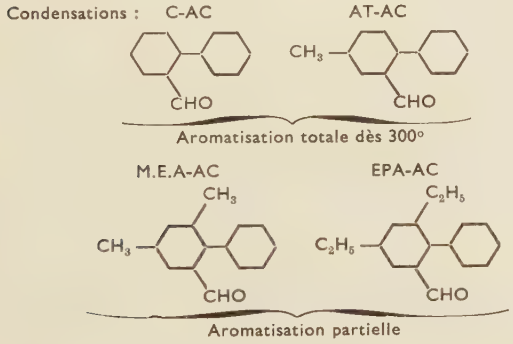
Comme nous l'avons déjà précisé, l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse nous a permis, non seulement de détecter les produits de la réaction, mais d'en calculer la proportion exacte. Une étude complète a été faite pour quatre condensations citées dans le 1er mémoire. Les conditions opératoires y ont été aussi voisines que possible, en particulier nous avons utilisé le même lit de catalyseur (régénéré après chaque condensation), les autres conditions étant fixes (vitesse d'injection, proportion des réactifs, etc...), seul le facteur température a varié. Compte tenu de la précision donnée par le four, nous nous sommes contentés de faire varier ce facteur de 50 en 50°, de 300 à 450°. Les rendements donnés sont calculés par rapport à l'aldéhyde cinnamique de départ, le rendement total est la somme des rendements partiels (nous n'avons pas tenu compte de produits à l'état de trace, d'attribution incertaine, dans le total).

Aromatisation.

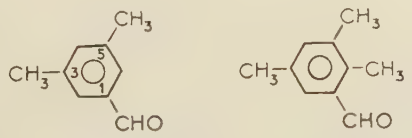
Les auteurs ont détecté la présence de produit dihydroaromatique dans le condensat (1, 2 et 3). Il est évident qu'il s'agit d'un intermédiaire de la réaction, l'aldéhyde aromatique se formant par déshydrogénation de ce dernier. Nous avons mis en évidence le facteur stérique et l'importance de la température, ces deux points n'ayant pas été élucidés jusqu'ici.

1) *Effet stérique.*

Le tableau ci-dessous montre que, lors de la formation des deux premiers aldéhydes, on ne détecte pas la présence de dihydroaromatique, quelque soit la température; pour les deux suivants, le produit non déshydrogéné se retrouve à toute température.



On met ainsi en évidence le facteur stérique, la substitution en 6 étant primordiale. En effet, la déshydrogénation doit se faire sur les carbones 1 et 6 : la substitution en 1, bien qu'importante au point de vue encombrement stérique, n'est pas gênante, alors que celle en 6 est prédominante. C'est ainsi que Lacroix (3) a signalé la présence de dihydroaromatique dans le cas de la formation des diméthyl-3,5 et triméthyl-3,5,6 benzaldéhydes.



Le mécanisme de déshydrogénation est suffisamment connu pour que nous ne nous y attardions pas.

2) *Influence de la température.*

Dans les deux premiers cas, l'aromatisation est totale dès 300°; le rendement en aldéhyde aromatique passe toutefois par un maximum à 350 et 400° respectivement. Dans le cas suivant (MEA-AC), le rendement en aldéhyde aromatique passe par un maximum à 400° alors que celui en dihydroaromatique correspondant est à température plus basse, 325° (température extrapolée) (voir fig. 3). La courbe d'aromatisation (fig. 5) montre que si, à 300° la proportion de dihydroaromatique est de 56 %, il n'est que

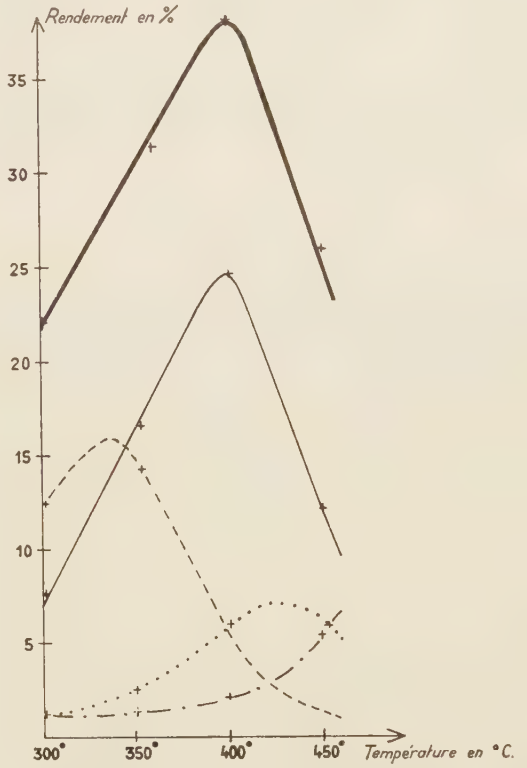


Fig. 3. — Condensation entre le méthyl-2 penténal et l'aldéhyde cinnamique : courbes des rendements en fonction de la température.
——— Rendement total.
——— — en aldéhyde aromatique $[III]_2$.
- - - - - - — en aldéhyde dihydroaromatique $[VII]_2$.
. . . . . — en alcool aromatique $[XI]_2$.
—·—·— — en produits de cracking.

de 4 % à 450°; la déshydrogénation est donc pratiquement totale à cette température. Pour le dernier cas, la même remarque peut être faite : maximum à 400° pour l'aldéhyde aromatique, et à 340° (valeur extrapolée) pour le dihydroaromatique correspondant (voir fig. 4); la courbe d'aromatisation montre que la proportion de dihydroaromatique est encore de 10 % à 450°.

Formation de fluorénone.

Un fait inattendu a été mis en évidence, c'est la formation de fluorénones dans certaines condensations. Toutefois la quantité est toujours très faible.

1) *Résultats expérimentaux.*

1° Seules deux condensations ont donné la fluorénone correspondant à l'aldéhyde aromatique, méthyl-2 penténal sur l'aldéhyde cinnamique et sur le dérivé *para*-méthyle

$[XI]_1$. Dans ces deux cas, les fluorénones sont bien cristallisées et ont un point de fusion élevé, ce qui permet de les isoler des résidus de distillation. Dans les deux cas, les rendements sont de l'ordre de 1 % et augmentent avec la température.

2° Dans le cas particulier de la condensation de l'éthyl-2 hexénal avec l'aldéhyde cinnamique, nous avons détecté la présence de fluorénone par chromatographie en phase vapeur. Dans ce cas, le produit fond assez bas et est donc difficilement isolable.

3° Les condensations du crotonal et de l'aldéhyde tiglique sur l'aldéhyde cinnamique ne donnent pas de fluorénone.

4° Enfin, la condensation du méthyl-2 penténal sur l'aldéhyde *ortho*-méthylcinnamique ne donne pas de fluorénone malgré qu'elle soit bien cristallisée (F = 108°).

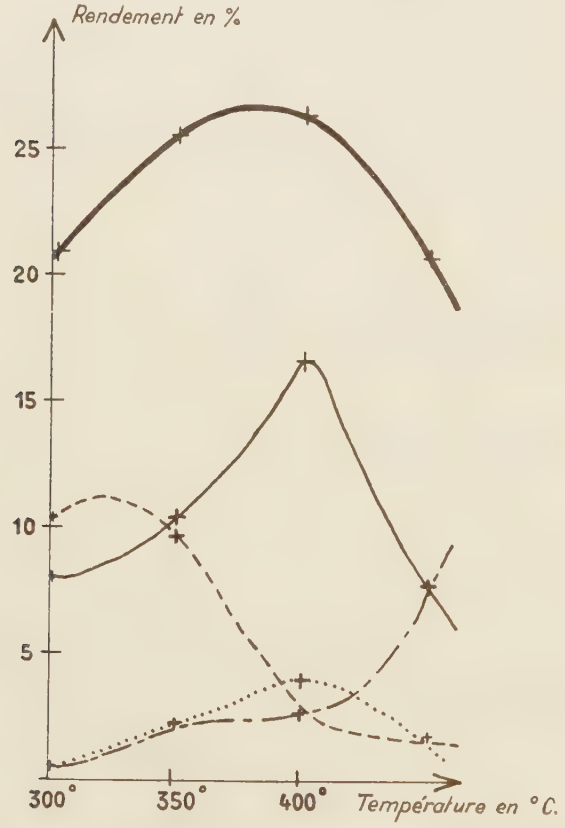


Fig. 4. — Condensation entre l'éthyl-2 hexénal et l'aldéhyde cinnamique : courbes des rendements en fonction de la température.

——— Rendement total.
——— — en aldéhyde aromatique $[IV]_2$.
- - - - - - — en aldéhyde dihydroaromatique $[VII]_2$.
. . . . . — en alcool aromatique $[XII]_2$.
—·—·— — en produits de cracking.

2) *Mécanisme.*

Un auteur japonais (25) a signalé la formation de fluorénone lors de la synthèse de formyl-2 biphényles par chauffage sur poudre de cuivre de l'aldéhyde *ortho*-bromobenzoïque et du bromobenzène ad-hoc. Il semble donc que les catalyseurs à propriétés déshydrogénantes provoquent un tel phénomène.

On pourrait toutefois faire l'hypothèse d'une autoxydation de l'aldéhyde en acide correspondant qui se déshydraterait en fluorénone. Une autre éventualité pourrait être envisagée, c'est la formation de peroxydes qui réagiraient sur le formyl-2-biphényle pour donner une fluorénone; en effet, par chauffage prolongé de celui-ci avec le peroxyde di-*t*-butyl par exemple, on obtient soit la fluorénone (15) soit la lactone correspondant à l'acide (16). Cependant, préalablement à l'injection, nous purgerons toujours l'air du réacteur par passage prolongé d'azote; l'utilisation de l'argon, dans les mêmes conditions, n'a pu empêcher la formation de fluorénone. Malgré cela, le phénomène étant faible au point de vue rendement, on ne peut écarter ces hypothèses.

Nous pencherons toutefois pour un phénomène radicalaire où le catalyseur jouerait un rôle important : la réaction semble en effet sensible aux effets stériques.

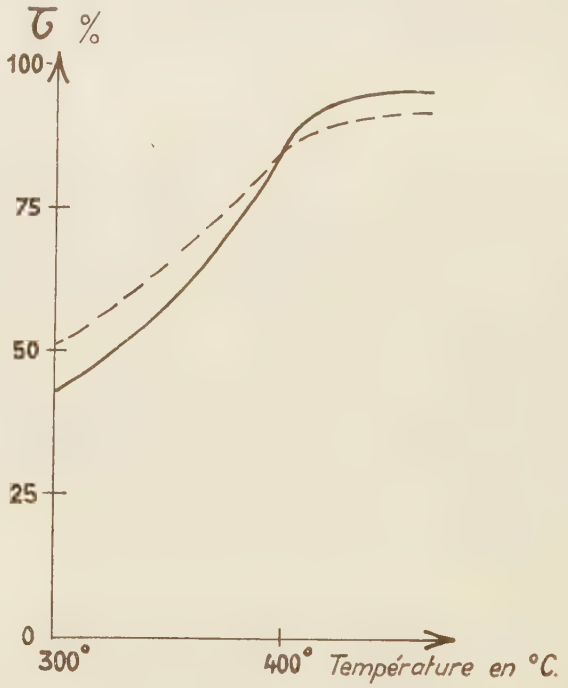


Fig. 5. — Courbes d'aromatisation.

$$\tau = \left(\frac{\text{poids produits aromatiques}}{\text{poids du condensat}} \times 100 \right).$$

——— Condensation entre le méthyl-2 penténal et l'aldéhyde cinnamique.
- - - - - Condensation entre l'éthyl-2 hexénal et l'aldéhyde cinnamique.

On sait qu'il existe une possibilité de décarbonylation des aldéhydes par action d'un radical $\varphi S^\bullet$ par exemple en chauffant le mélange (18), le premier stade de la réaction serait (17) :

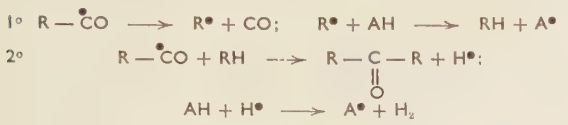
$$R-CHO + \varphi S^\bullet \rightleftharpoons R-\dot{C}O + \varphi SH$$

D'après les auteurs, pour R = φ, il n'y a pas décarbonylation. Toutefois, de telles réactions n'ont pas été étudiées aux températures que nous avons employées; elles doivent être suffisantes pour provoquer un tel phénomène. Nous avons, en effet, mis en évidence la formation de produits de décarbonylation de l'aldéhyde aromatique.

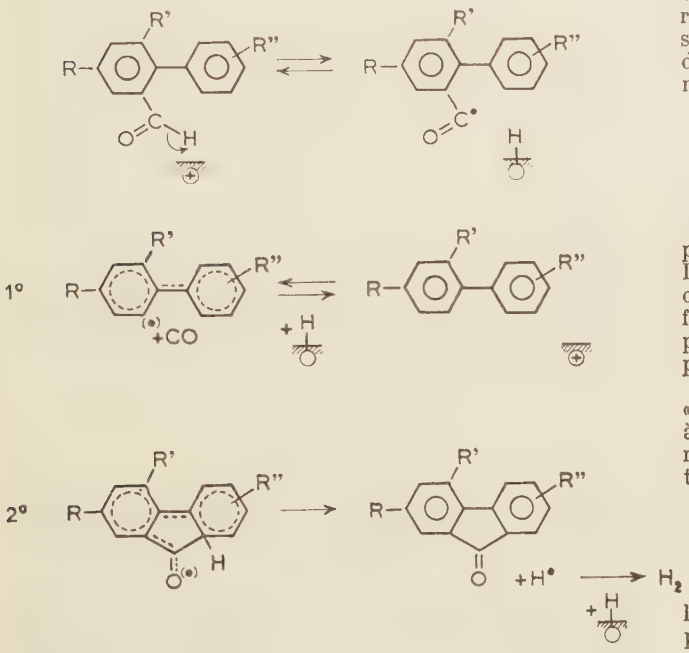
Les deux phénomènes, cyclisation et décarbonylation apparaissent de manière notable au-dessus de 350°. Nous lierons donc les deux mécanismes.

Arrivé au premier stade, cité plus haut, deux possibilités

peuvent se présenter ($R-CHO + A^\bullet \rightleftharpoons R-\dot{C}O + AH$) :

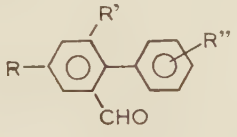


$A^\bullet$ ou $\oplus$ représentant le catalyseur dont le rôle est de fixer l'hydrogène (ou éventuellement le radical formé par décomposition du peroxyde). Appliqué à notre cas, cela donne les schémas suivants :



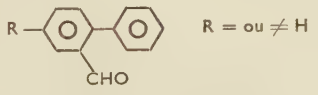
3) *Effet stérique.*

1° et 2° du paragraphe 1. — Comme nous l'avons précisé, c'est le système suivant qui donne des fluorénones :



Si l'on admet une attaque sur le catalyseur par l'hydrogène du CHO, dans ce cas, par effet stérique, les noyaux benzéniques voient leurs plans respectifs former un angle suffisant pour « dégager » l'approche du CH (*).

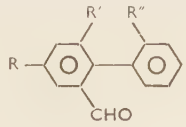
3° Les systèmes suivants ne donnent pas de fluorénone :



L'effet de R′ n'existe plus et il est probable que le second noyau benzénique est couché sur le CH, donc gêne l'approche de celui-ci (*).

(*) Voir chapitre III.

4° Le système suivant n'en donne pas non plus.



Pourtant, les plans des deux noyaux benzéniques sont pratiquement perpendiculaires (*), donc dégagent l'approche de CH. C'est probablement dans le phénomène de cyclisation qu'il faut chercher l'explication (stade 2° du schéma, paragraphe 2), celui-ci obligeant le système à vaincre l'effet stérique des substituants R et R′; la fluorénone obtenue par ailleurs présente, en effet, une distorsion incontestable (*). Cela diminue donc les rendements d'un phénomène déjà faible, il n'est donc pas étonnant que nous n'en isolions pas.

Effets de « cracking ».

Les auteurs (1, 2 et 3) ont mis en évidence la formation de produits de cracking par déalcoylation ou décarbonylation. L'étude des gaz obtenus en cours de réaction a été faite dans quelques cas simples (1 et 2); ils ont mis en évidence la formation d'oxyde de carbone et de produits éthyléniques provenant de la soudure des radicaux alcoyles correspondants.

Nous nous sommes attachés à détecter les produits « crackés » grâce à la chromatographie en phase vapeur et à en suivre la variation quantitative grâce à cette technique dans des cas particuliers. Cette étude a porté essentiellement sur les produits décarbonylés.

1) *Résultats expérimentaux.*

1° Dans le cas des condensations du crotonal et de l'aldéhyde tiglique sur l'aldéhyde cinnamique, nous n'avons pas détecté de produits de décarbonylation.

2° Dans le cas des condensations du méthyl-2 penténal et de l'éthyl-2 hexénal sur l'aldéhyde cinnamique, nous avons détecté des produits de cracking dont la majorité est décarbonylée. Leur proportion augmente avec la température.

3° Les condensations conduisent à la formation de formyl-3 biphényles et donnent certainement des produits de décarbonylation. Malheureusement ils passent, à la chromatographie en phase gazeuse, en même temps que les produits de condensation simple de l'α-phénylcrotonal.

4° La réaction de ce dernier sur l'aldéhyde cinnamique donne le produit de décarbonylation, le *para*-terphényle que nous avons isolé.

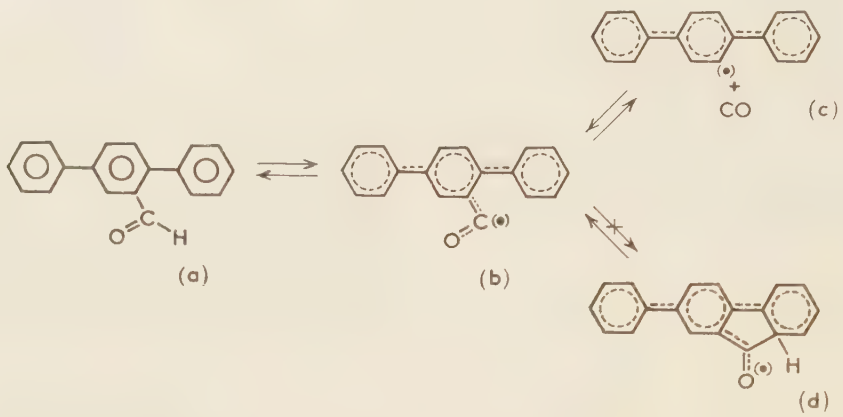
2) *Interprétation.*

Au point de vue mécanisme, nous avons, comme nous l'avons vu, relié le phénomène de cyclisation à celui de décarbonylation. Les 1° et 3° du paragraphe consacré à la formation de fluorénone correspondent aux mêmes constatations que les 1° et 2° du paragraphe précédent.

Les constatations faites au 3° s'expliquent par le fait que le CHO en position -3 ne subit pas d'effet stérique à l'approche du catalyseur.

Plus intéressante est la formation de produit décarbonylé isolable au 4° (Rdt = 2,7 % à 400°). Nous avons affaire ici à un système hautement « résonant ». L'énergie de dissociation nécessaire pour déplacer l'équilibre de (*a*) en (*b*) est suffisante dès 400° semble-t-il et compense l'effet sté-

rique qui existe malgré tout. De plus, l'équilibre entre (*b*) et (*c*) est nettement plus favorable que l'équilibre (*b*) et (*d*); nous n'avons pas, en effet, isolé de fluorénone.



Remarque. — Le mécanisme radicalaire proposé implique des effets plus complexes que les phénomènes de cracking et de cyclisation proposés, par exemple une soudure de radicaux tels que (*b*). Si nous n'avons pas isolé de tels produits, ils peuvent exister dans les résidus de distillation.

Effets d'hydrogénation.

1) *Hydrogénation sur une double liaison du cycle.*

La formation de produits partiellement hydrogénés a été signalée dans certains cas, comme celui de l'aldéhyde dihydroaromatique (1) et (3). Nous avons détecté la présence d'un tel produit dans le cas de la condensation éthyl-2 hexénal-aldéhyde cinnamique. Il est probable que l'hydrogénation se fasse sur la double liaison conjuguée de préférence pour donner le formyl-cyclohexène $[VIII]_2$. Toutefois, par chromatographie en phase gazeuse, il est difficile de distinguer le pic correspondant au dihydroaromatique $[VI]_2$ de celui du tétrahydroaromatique $[VIII]_2$, les deux ayant un temps de rétention très voisin. Nous le trouvons surtout à 400°, il est donc probable que son maximum de formation se trouve vers cette température.

2) *Hydrogénation du carbonyle.*

Un autre phénomène d'hydrogénation a été mis en évidence, c'est la formation d'alcool correspondant à l'aldéhyde aromatique. Ils ont été détectés grâce à la chromatographie en phase vapeur, dans toutes les condensations étudiées, avec quelques réserves pour celles de l'aldéhyde cinnamique sur le crotonal et l'aldéhyde tiglique. Pour deux condensations, méthyl-2 penténal et éthyl-2 hexénal sur l'aldéhyde cinnamique, le maximum de formation d'alcoyl-biphénylméthanol-2 est à 425 et 400° respectivement (fig. 3 et 4). Les difficultés d'identification n'ont pas permis de conclure sur les effets stériques qui peuvent entrer en jeu.

3) *Interprétation.*

L'explication du phénomène doit être recherchée dans le double rôle, à la fois déshydrogénant et hydrogénant du catalyseur. Il est normal qu'à la température où le milieu renferme le plus d'hydrogène, soit 400° environ (formation d'un maximum d'aldéhyde aromatique), nous ayons une hydrogénation partielle soit de l'aldéhyde cyclohexadiénique, soit de l'aldéhyde aromatique lui-même.

V. — Conclusions.

A la suite de notre étude, il ressort que le mécanisme de l'addition de Michaël peut être conservé formellement. Néanmoins dans les théories modernes de la catalyse hétérogène (11) on considère qu'il n'y a aucune différence de principe entre celle-ci et la cinétique homogène. Le catalyseur hétérogène joue le rôle d'un « polyradical ». Dans notre cas il agit surtout en fixant la molécule « accepteur » sur un centre positif, ce qui est identique à une catalyse *acide*, alors que le rôle « basique » de celui-ci est moins important, le facteur température jouant dans ce cas un rôle non négligeable semble-t-il.

Les facteurs stériques et électroniques et l'effet de la configuration de la molécule ont été envisagés; nous avons vu que, pour la molécule « accepteur », ces facteurs ont pu être étudiés en détail, grâce surtout à l'utilisation de l'aldéhyde cinnamique et ses homologues; pour la molécule « donneur », les résultats sont moins nets et plus incomplets, à cause du nombre limité d'aldéhydes utilisés non substitués en α, dû aux difficultés de préparation de ceux-ci.

D'autre part, nous avons mis en évidence l'importance des effets secondaires de la réaction, qui avaient été très peu étudiés jusqu'ici, souligné le rôle de la température, et proposé des mécanismes.

Partie expérimentale (Voir chapitre I).

CHAPITRE III

Études spectroscopiques dans la série des formyl-biphényles et des alcoyl-fluorénones obtenus,

L'analyse des spectres d'absorption dans l'ultraviolet des formyl-2 biphényles s'est révélée intéressante quant à leur relation avec l'encombrement stérique. Il nous a paru profitable de compléter ce travail par une étude de l'effet de substitution du groupement CHO. D'autre part, les spectres d'absorption des alcoyl-fluorénones ont été discutés sur deux points :

— effet de déplacement des bandes d'absorption en fonction de la position de substitution;

— conséquences des effets stériques sur les positions 4 et 5.

Les études dans l'ultraviolet ont été complétées par une discussion parallèle des spectres de résonance magnétique nucléaire.

I. — Études dans la série des formyl-biphényles.

A. — *Spectrographie d'absorption dans l'ultraviolet.*

Généralités.

L'examen des modèles moléculaires des biphényles montre que la configuration plane est stériquement empêchée. Cet empêchement se traduit par une rotation autour de la liaison « pivot » 1-1′ et, à un moindre titre, par un allongement de celle-ci. On sait que, lorsque le système est plan, les interactions entre les orbitales des deux cycles sont maximum; elles sont nulles lorsqu'ils font un angle droit; intermédiairement, plus l'angle de rotation augmente, plus le degré de conjugaison diminue. D'un point de vue général, les conséquences sur les spectres d'absorption dans l'ultraviolet peuvent se classer en trois groupes (affectant les bandes de transition V ← N) :

1) un angle relativement faible (disons inférieur à 25°) entraîne uniquement un effet hypochrome. Cela postule que l'énergie de transition ainsi que les niveaux vibrationnels ont peu varié par rapport au système coplanaire. Plusieurs auteurs ont proposé, dans ces conditions, une loi en $\cos^2 \theta$ reliant l'intensité d'absorption et l'angle de rotation θ, soit $\cos^2 \theta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ (ε_0, coefficient d'extinction molaire du système coplanaire, ε celui du système empêché). Braude et Sondheimer l'ont généralisée au cas des benzaldéhydes, acétophénones et biphényles ortho-substitués (99).

La méthode, très empirique, a été controversée (91, 109);

2) un angle moyen provoque à la fois un effet hypochrome et hypsochrome;

3) un angle voisin de 90° entraîne un isolement des chromophores de part et d'autre de la liaison pivot.

Les études qualitatives ou semi-quantitatives de la configuration des biphényles et de leur conséquence sur le spectre ultraviolet ont été nombreuses. On peut citer les travaux déjà anciens sur les alcoyl et halogèno-biphényles, de Pickett et coll. (92), Pestemer (93), O'Shaughnessy, Rodebush et Williams (95, 96); Calvin (94), Jones (97), et, plus récents, Braude et coll. (98, 99), Beaven et coll. (100); les travaux sur les biphényles pontés en 1-1′ sont nombreux, on peut citer ceux de Beaven et coll. (101, 102, 103), Jones (97), Ahmed et Hall (104) [des références plus complètes sont données dans les ouvrages (90, 91, 108)]. Suzuki (109) a proposé une méthode de calcul par L.C.A.O. pour relier directement le spectre d'absorption dans l'ultraviolet à l'angle de rotation entre les deux cycles; la méthode a été appliquée notamment au biphényle, à ses dérivés alcoylés et pontés en 1-1′ et à l'ortho-terphényle. Malheureusement la généralisation est difficile aux autres composés.

Les effets stériques autour de la liaison pivot et leurs conséquences sur les spectres des formyl-2 biphényles vont être étudiés ci-dessous. Une autre possibilité d'empêchement à la conjugaison par la position défavorable de l'un des chromophores va être analysée dans le cas du formyl-3 biphényle. A ce propos, une étude comparative des spectres des formyl-2,3 et 4 biphényles sera faite.

Remarque. — Nous adopterons pour l'attribution des bandes des systèmes aromatiques la nomenclature de Platt (118).

Étude comparée des spectres des formyl-2,3 et 4 biphényles.

1° *Formyl-2 biphényle.*

Il présente quatre bandes d'absorption que nous nommerons arbitrairement première bande, seconde bande, etc... car, dans la plupart des cas, elles sont dues à la superposition de plusieurs autres.

Première bande. — Son maximum d'absorption se trouve à 2 125 Å dans l'hexane et à 2 135 Å dans l'alcool ($\varepsilon \sim 18\,000$). Son attribution est difficile, généralement on considère que de telles bandes sont dues aux transitions $^1B \leftarrow {}^1A$ (dans la nomenclature de Platt) des cycles benzéniques, Beaven et coll. (100, 101, 102, 103) leur appliquent le qualificatif de « bande de courte longueur d'onde », elles se retrouvent en effet pour l'ensemble des systèmes biphényles substitués et pontés.

Seconde bande. — On trouve son maximum à 2 315 Å dans l'hexane et à 2 325 Å dans l'alcool ($\varepsilon \sim 20\,000$). A notre connaissance, seuls les travaux de Beaven et Johnson (103) sur le diacétyl-2,2′ biphényle et les dérivés du divinyl-2,2′ biphényle peuvent être comparés aux nôtres. Toutefois, l'effet d'isolement des chromophores est presque total, si bien que les spectres d'absorption obtenus correspondent à peu près à deux fois l'acétophénone pour le diacétyl-2,2′ biphényle et deux fois le styrène pour le divinyl-2,2′ biphényle. Ce qui est intéressant, c'est qu'ils ont noté une inflexion vers 235 mμ ($\varepsilon = 25\,300$) dans la « bande de courte longueur d'onde », dans le cas du divinyl-2,2′ biphényle; elle disparaît avec un encombrement plus grand dans le cas du di(méthyl-1 vinyl)-2,2′ biphényle.

Ils l'attribuent à la conjugaison d'un biphényle fortement encombré. Ils en concluent que, dans les cas cités plus haut, la conjugaison du biphényle contribue de manière notable à l'absorption totale.

Nos résultats corroborent bien cette hypothèse. En effet, comme nous le signalerons plus bas, cette bande disparaît progressivement lorsqu'on augmente l'encombrement stérique autour de la liaison pivot. Toutefois, le coefficient d'extinction molaire est très élevé et elle présente une inflexion à 2 340 Å. Elle semble donc due au minimum, à la superposition de deux bandes (fig. 6) dont les intensités d'absorption seraient à peu près égales (de l'ordre de 10 000). En cela nous sommes en accord avec Beaven et Johnson (103). L'une d'entre elles, probablement celle donnant l'inflexion, serait équivalente à la bande ^1L_a du biphényle [$\lambda^{max.}_{Hex.} = 2\,470$ Å, $\varepsilon = 16\,450$ (109)] correspondant à la conjugaison entre les chromophores φ — φ. La contribution d'une structure telle que I à l'état excité est donc importante. Elle serait abaissée par effet stérique du CHO vers 2 350 Å ($\varepsilon \sim 10\,000$) (fig. 6) équivalent à celui d'un méthyle [méthyl-2 biphényle : $\lambda^{max.}_{cycl.} = 2\,350$ Å, $\varepsilon = 10\,000$ (109)]. L'autre bande, superposée à celle-ci, pourrait correspondre à l'une des transitions indiquées pour la première bande.

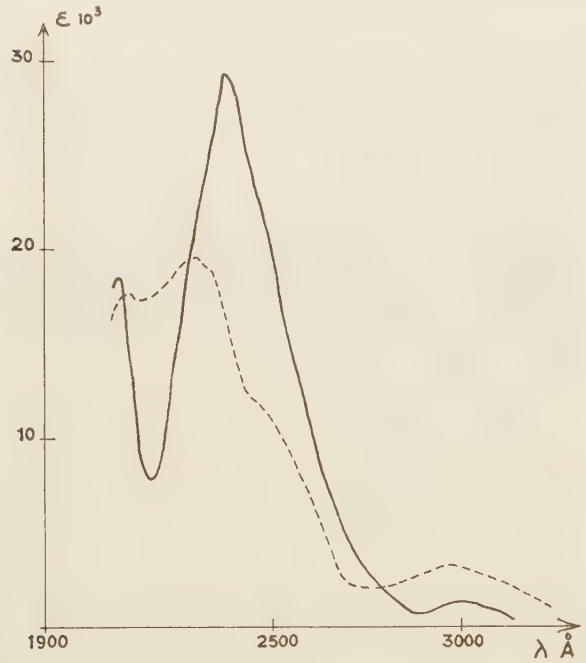
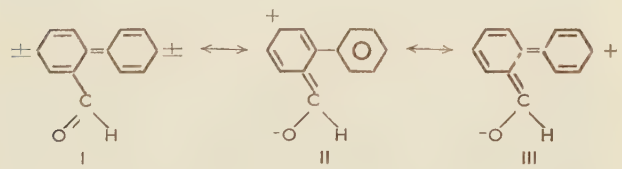


Fig. 6. — Spectres dans l'ultraviolet du formyl-2 biphényle (- - - - -) et du formyl-3 biphényle (———) dans l'hexane.



Troisième bande. — Son maximum se trouve à 2 450 Å dans l'hexane et à 2 490 Å dans l'alcool ($\varepsilon \sim 12\,000$); elle est d'ailleurs en partie, masquée par la bande précédente. Elle n'est pas affectée par l'encombrement stérique autour de la liaison pivot; on serait donc tenté de l'attribuer à la conjugaison entre les chromophores φ — CHO [bande ^1L_a du benzaldéhyde $\lambda^{max.}_{EtOH} = 2\,440$ Å, $\varepsilon = 15\,000$ (90), état excité II]. On ne peut toutefois exclure, dans le cas précis du formyl-2 biphényle, la possibilité de conjugaison entre les trois chromophores φ — φ — CHO [état excité ^1L_a tel que III]. Le maximum d'absorption de la bande ^1L_a correspondante devrait se retrouver dans une région comprise entre 2 450 Å (benzaldéhyde) et 2 800 Å (formyl-4 biphényle); compte tenu des effets stériques affectant les chromophores φ — CHO et φ — φ, il devrait être plus proche de 2 450 Å que de 2 800 Å, d'où sa superposition possible avec celle d'attribution donnée précédemment.

Quatrième bande. — Son maximum d'absorption se trouve à 2 955 Å dans l'hexane et à 3 000 Å dans l'alcool ($\varepsilon \sim 3\,000$). Cette bande se retrouve dans tous les systèmes biphényles analogues. Elle doit certainement correspondre à la bande ^1L_b du benzaldéhyde $\lambda_{max} = 2\,800$ Å, $\varepsilon = 1\,500$ (90) ayant subi un effet bathochrome et hyperchrome.

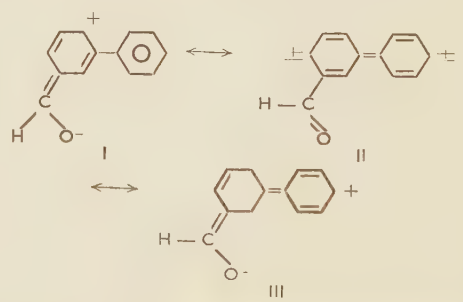
La bande correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ est probablement masquée par celle-ci.

2° *Formyl-3 biphényle.*

Il présente trois bandes d'absorption :

1) Une bande de maximum d'absorption à 2 095 Å dans l'hexane et 2 110 Å dans l'alcool ($\varepsilon \sim 17\,000$). L'attribution est la même que pour le formyl-2 biphényle (1re bande).

2) Une à 2 375 Å dans l'hexane et à 2 415 Å dans l'alcool ($\varepsilon = 30\,000$). On note une légère inflexion à 2 390 Å dans l'hexane. Comme dans le cas des *méta*-terphényles (90, 91), la triple conjugaison nécessite une structure à liaison lointaine telle que III. Il n'est donc pas étonnant que nous n'observions pas de déplacement bathochrome de la bande de conjugaison ^1L_a. Dans ce cas, seule la conjugaison des chromophores deux à deux est possible. Il est probable que cette bande soit due, en fait, à la superposition de deux autres de maximum d'absorption et de coefficient d'extinction molaire très voisins (ce qui expliquerait sa légère inflexion notée dans l'hexane, fig. 6); elles correspondraient aux transitions $^1L_a \leftarrow {}^1A$ des chromophores φ — CHO et φ — φ [états excités I et II respectivement].



3) Une à 2 985 Å dans l'hexane et 3 025 Å dans l'alcool ($\varepsilon \sim 1\,400$), d'attribution identique à celle du formyl-2 biphényle (quatrième bande).

3° *Formyl-4 biphényle.*

Il ne présente qu'une seule bande, à 2 828 Å ($\varepsilon = 24\,000$) (79). Elle est due probablement à la transition $^1L_a \leftarrow {}^1A$ correspondant à la conjugaison entre les trois chromophores φ — φ — CHO. La contribution importante de la structure quinoïde ci-dessous à l'état excité ^1L_a explique le déplacement batochrome important.

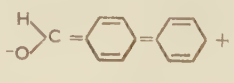
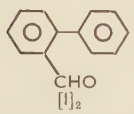
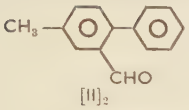
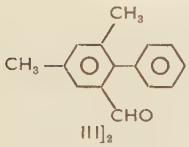
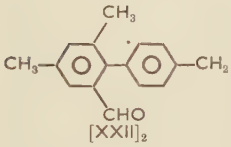
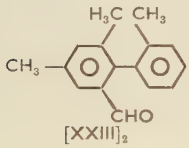
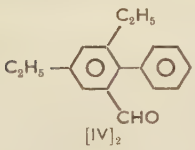
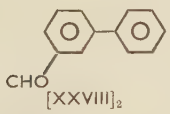
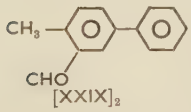


TABLEAU V

Spectres UV des formyl-biphényles.

	Première bande			Seconde bande			Troisième bande			Quatrième bande		
	λ_{Max} Å	ε	Solv.	λ_{Max}	ε	solv.	λ_{Max}	ε	solv.	λ_{Max}	λ	solv
 [I]$_2$	2 125	17 760	Hx	2 310 [2 340]	19 660 19 100	Hx	[2 450]	12 110	Hx	2 955	3 290	Hx
	2 135	18 200	Et	2 325	20 980	Et	[2 490]	12 290	Et	3 000	3 300	Et
 [II]$_2$	[2 175]	17 000	Et	2 350	22 800	Et	2 560	12 900	Et	3 090	3 100	Et
 III]$_2$	2 175	21 460	Hx				2 530 [2 600]	11 100 9 220	Hx	3 015 [3 070]	2 660 2 550	Hx
	2 190	19 800	Et				2 570	10 200	Et	3 100	2 530	Et
 [XXII]$_2$	2 180	21 970	Hx	[2 300]	15 000	Hx	2 255	10 100	Hx	3 020 [3 120]	2 750 2 450	Hx
	2 195	18 700	Et				2 585	11 400	Et	3 105	2 650	Et
 [XXIII]$_2$	2 165	23 300	Hx				2 530	10 900	Hx	3 015 [3 070]	2 550 2 310	Hx
	2 180	20 160	Et				2 545	11 800	Et	3 090	2 460	Et
										3 030 [3 100]	2 510 2 380	CCl_4
										3 090	2 720	$CHCl_3$
 [IV]$_2$	2 190	22 180	Et				2 580	10 400	Et	3 080	2 560	Et
 [XXVIII]$_2$	2 095	18 600	Hx	2 375 [2 390]	29 400 29 100	Hx				2 985	1 330	Hx
	2 110	14 400	Et	2 415	29 900	Et				3 025	1 480	Et
 [XXIX]$_2$				2 430	29 500	Et				3 120	1 910	Et

[ ]: inflexion; Hx: hexane; Et: éthanol.

Effet stérique autour de la liaison « pivot » et ses conséquences sur le spectre d'absorption des formyl-2 biphényles.

Comme nous l'avons signalé, le groupement CHO provoque déjà un encombrement stérique que nous avons supposé au moins équivalent à celui d'un méthyle. La substitution en 6 et 6′ (2′) va accentuer cet effet dont les conséquences sur les différentes bandes d'absorption vont être analysées ci-dessous.

Première bande. — Elle subit un effet bathochrome quelle que soit la position de la substitution.

Seconde bande. — Elle subit un effet hypsochrome et hypochrome lorsqu'on substitue les positions autour de la liaison pivot. Elle disparaît dans la bande précédente qui, en conséquence, subit un effet hyperchrome lorsqu'on passe du formyl-2 biphényle au triméthyl-4,6,6′ (2′) formyl-2 biphényle $[XXIII]_2$.

A encombrement stérique égal, elle subit l'effet bathochrome d'un autre substituant alcoyle sur une position favorable non encombrante. En effet, pour le diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[III]_2$, la seconde bande se confond avec la première; pour le triméthyl-4,6,4′ $[XXIII]_2$ on note une inflexion à 2 300 Å dans cette dernière, due à l'effet bathochrome du méthyle en 4′. Ce qui confirme l'attribution envisagée plus haut pour cette bande. Enfin, pour un encombrement stérique important, elle disparaît complètement. Pour le triméthyl-4,6,6′ (2′) biphényle, on note un « creux » très net vers 2 300 Å (fig. 7).

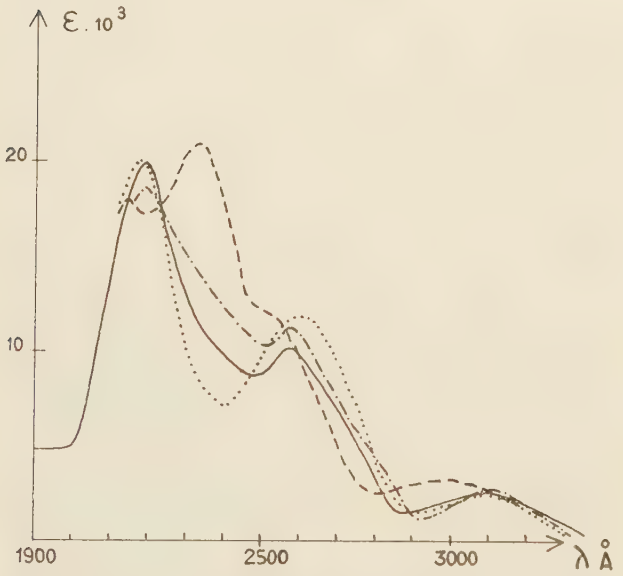


Fig. 7. — Spectres dans l'ultraviolet comparés du formyl-2 biphényle (- - - - -), du diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle (———), du triméthyl-4,6,4′ formyl-2 biphényle (—·—·—·—·) et du triméthyl-4,5,6′ (2′) formyl-2 biphényle (. . . . .) dans l'éthanol.

Troisième bande. — L'effet stérique autour de la liaison pivot 1-1′ a pour conséquence d'isoler le chromophore φ — CHO.

La bande ne subit que les effets bathochromes des substituants portés par le système φ — CHO, même lorsque la conjugaison entre les chromophores φ — φ existe encore. En effet, la position du maximum d'absorption ne varie pas pour le diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle $[III]_2$, le triméthyl-4,6,4′ formyl-2 biphényle $[XXII]_2$ et le triméthyl-4,6,6′ (2′) formyl-2 biphényle $[XXIII]_2$, soit 2 530 Å dans l'hexane, et 2 580 Å en moyenne dans l'alcool (ε compris entre 10 200 et 11 800). Cette position est équivalente à celle donnée par le diméthyl-3,5 benzaldéhyde (mêmes substitutions sur les chromophores φ — CHO), soit 2 560 Å dans l'alcool (ε = 13 000).

On n'observe en fait, par rapport au benzaldéhyde cité, qu'un effet hypochrome. Ce qui prouve que l'angle de rotation θ′ entre le plan du CHO et celui du cycle benzénique est petit (inférieur à 25°), comme nous l'avons précisé plus haut. Nous n'appliquerons pas la méthode de Braude, car elle est controversée.

Enfin, on note une inflexion à 2 600 Å dans l'hexane dans le cas du diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle, qui est peut-être due à une structure fine.

Quatrième bande. — Elle subit un effet bathochrome identique pour les diméthyl-4,6 $[III]_2$, triméthyl-4,6,4′ $[XXII]_2$ et triméthyl-4,6,6′ (2′) biphényle $[XXIII]_2$, ce qui confirme son attribution. On note, dans l'hexane, une inflexion d'autant plus nette que le système est stériquement isolé (voir tableau V), cette inflexion disparaissant avec les solvants polaires. L'explication en est difficile car on ne sait s'il s'agit d'une structure fine ou la superposition d'une autre bande.

B. — *Résonance magnétique nucléaire.*

Généralités.

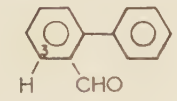
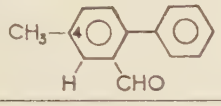
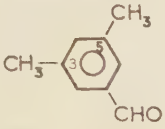
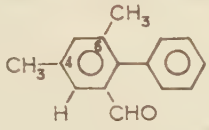
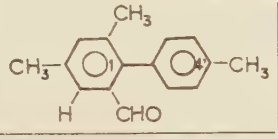
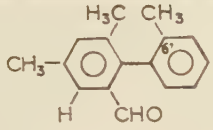
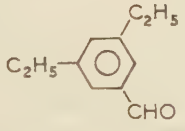
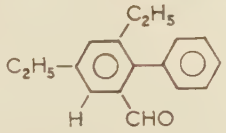
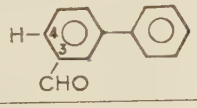
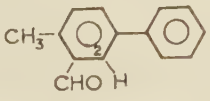
On sait que le champ induit provenant de la circulation diamagnétique des électrons π du cycle benzénique contribue à la constante d'écran des protons voisins. Dans un système tel que le biphényle, on ne doit pas observer d'effet particulier sur les « ortho-protons » (2,2′,6,6′) lorsque les deux cycles sont coplanaires. Dès que, par effet stérique, ils ne le sont plus, les effets de champ des deux cycles se contrarient, d'où la diminution de la constante d'écran des ortho-protons (déplacement des signaux vers les champs forts). Le déplacement observé est une fonction de l'angle de rotation θ entre les deux plans (111). La méthode de Waugh et Fesenden (113) a permis un calcul de cet effet : on trouve qu'un angle de 90° doit provoquer un déplacement d'environ 0,4 p.p.m.; la représentation graphique montre une variation pratiquement linéaire du déplacement en fonction de l'angle θ dans un domaine compris entre 10 et 80° (111). Étant donné la complexité des spectres des biphényles dans la région des protons benzéniques, les attributions des signaux ne sont pas aisées. Toutefois Brownstein (112) a étudié ces effets sur les halogéno-2 biphényles : les résultats sont en bon accord avec la théorie.

Étude du déplacement chimique des protons des groupements alcoylés. Calcul de l'angle de rotation.

Les « ortho-méthyles » doivent subir les mêmes effets que les protons benzéniques, d'autant plus nettement qu'ils sont plus près du centre du second cycle. L'examen des spectres (tableau VI) montre que, si les protons des méthyles en 4 ou 4′ donnent un signal entre 2,44 et 2,32 p.p.m., les positions des signaux en 6 et 6′ sont abaissées vers les champs forts autour de 2 p.p.m. En particulier lorsqu'on passe du formyl-2 diméthyl-4,6 biphényle $[III]_2$ au triméthyl-4,6,6′ (2′) formyl-2 biphényle $[XXIII]_2$ le signal des protons du méthyle en 6 passe de 2,05 à 1,96 p.p.m. Cela est dû à une augmentation de l'angle θ entre les deux cycles. Il est d'ailleurs probable que pour l'aldéhyde $[XXIII]_2$ les plans de benzène forment un angle droit (absence de bande correspondant au chromophore φ — φ en ultraviolet, effet de champ identique des deux cycles benzéniques sur les méthyles 6 et 6′). On peut supposer que le déplacement du signal du méthyle varie, en première approximation linéairement en fonction de l'angle de rotation θ, comme dans le cas des protons benzéniques cités plus haut. Seraient en cause les formyl-2 biphényles suivants : diméthyl-4,6, triméthyl-4,6,4′ et triméthyl-4,6,6′(2′), ce dernier devant donner l'écart maximum (θ ∼ 90°). Le choix du signal des protons d'un méthyle pris comme

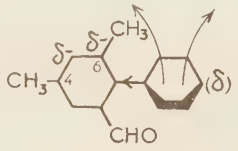
TABLEAU VI

Spectres de RMN des alcoyl-formyl biphényles (CCl_4, TMS comme référence interne).

	Protons alcoyles	Protons benzéniques	CHO
 [I]$_2$		7,4 M (8) 8,00 M, H en 3	9,50
 [II]$_2$	2,44, CH_3 en 4	7,34 M (7) 7,74 M, H en 3	9,80
	2,26, CH_3 en 3 et 5	7,12 S, H en 4 7,34 D, H en 2 et 6	9,80
 [III]$_2$	2,05, CH_3 en 6 2,36, CH_3 en 4 Δ 4,6 = 0,31	7,25 M (6) 7,75 M, H en 3 d = 0,21	9,57
 [XXII]$_2$	2,04, CH_3 en 6 2,32, CH_3 en 4′ 2,36, CH_3 en 4 Δ 4,6 = 0,32	7,06 M (5) 7,56 M, en 3 d = 0,26	9,56
 [XXIII]$_2$	1,96, CH_3 en 6 et 6′ (2′) 2,39, CH_3 en 4 Δ 4,6 = 0,43	7,01 M, H en 2′ 7,20 M (4) 7,56 M, H en 3 d = 0,22	9,51
	1,2 T, CH_3 } en 3 et 5 2,65 Q, CH_2 } $J_{CH_2-CH_3}$ = 7,6 cps	7,24 S, H en 4 7,46 S, H en 2 et 6	9,95
 [IV]$_2$	1,02 T, CH_3 } en 6 2,42 Q, CH_2 } $J_{CH_3-CH_2}$ = 7 1,30 T, CH_3 } en 4 2,70 Q, CH_2 } $J_{CH_3-CH_2}$ = 7,5	7,35 M (6) 7,60 M, H en 3	9,48
 [XXVIII]$_2$		7,48 M (8) 7,90 M, H en 4	11,55
 [XXIX]$_2$	2 ,60, CH_3 en 4	7,35 M (7) 7,85 D, H en 2	10,16

Légende : S = singulet, D = doublet, T = triplet, Q = quadruplet, M = multiplet. δ exprimé en p.p.m., J en cps. Pour Δ et d, voir texte. Les valeurs entre parenthèses donnent le nombre des protons.

référence en l'absence de champ est délicat car il faut tenir compte des autres influences (111). On pourrait prendre comme référence le signal des protons des méthyles 3 et 5 du diméthyl-3,5 benzaldéhyde; dans ce cas il n'y a pas



d'effet de champ et l'on tient compte du déplacement dû au CHO. Toutefois, il nous a paru plus exact de prendre le signal du méthyl-4 qui est substitué sur le même noyau. Il subit la même influence de la substitution du CHO que le méthyl-6 (vérifié par l'unique signal donné par les protons des méthyles du diméthyl-3,5 benzaldéhyde) et approximativement la même influence due à la substitution du second cycle hormis son effet de champ. En effet, le déplacement en *ortho* et en *para*, dû à une substitution par un groupement donneur d'électrons, est sensiblement le même (111).

La différence Δ entre le déplacement chimique du méthyl-4 et celui du méthyl-6 du triméthyl-4,6,4′ [XXIII]$_2$ est de 0,43 p.p.m., ce qui correspond à l'écart maximum pour un angle de 90°. Notons que ce déplacement, calculé pour un proton benzénique, est de 0,4 p.p.m. (111). Les écarts pour le diméthyl-4,6 et le triméthyl-4,6,4′ formyl-2 diphényle sont respectivement de 0,31, 0,32 p,p.m. Avec nos conventions, pour $\theta = 0$, nous avons $\Delta = 0$; on peut bonc extrapoler l'angle pour les aldéhydes cités plus haut; on trouve :

Diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle ... $\theta = 65°$
Triméthyl-4,6,6′ (2′) — ... $\theta = 67°$

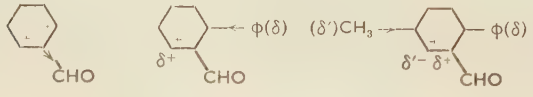
Ces résultats sont en très bon accord avec les hypothèses faites dans l'interprétation des spectres dans l'ultraviolet où nous avions supposé que l'encombrement du CHO devait être à peu près équivalent à celui d'un CH_3. Pour des produits alcoylés analogues, on trouve des angles de l'ordre de 70° (109). De plus, l'écart devrait être indépendant de la fonction en 2. En effet, si l'on prend le diméthyl-4,6 biphénylméthanol-2 où l'encombrement du CH_2OH est à peu près équivalent à celui d'un CHO, on trouve : $\Delta = 0,32$ p.p.m.

Étude du déplacement chimique des protons benzéniques.

Comme nous l'avons signalé plus haut, leur étude est difficile à cause de la complexité des signaux donnés par ceux-ci. On note toutefois, pour l'ensemble des formylbiphényles, un signal (généralement un multiplet) qui se détache vers les champs faibles correspondant à un proton (voir tableau V). On doit rechercher l'attribution, non pas sur un effet de champ sur les orthoprotons qui est contraire, mais sur l'effet normal du CHO sur les protons du cycle benzénique. On sait que le déplacement chimique (vers les champs faibles) est plus élevé en *ortho* d'un carbonyle qu'en *para* (111, 116).

a) *Cas du formyl-2 biphényle et du méthyl-4 formyl-2 biphényle.*

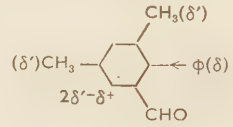
Par rapport au benzaldéhyde dont les protons en *ortho*, 2 et 6, sont déplacés vers les champs faibles (111), la substitution d'un cycle benzénique sur l'une de ces positions renforce ce déplacement, comme le montre le schéma ci-dessous :



On attribue donc le multiplet à 8 p.p.m. au proton en -3 dans le cas du formyl-2 biphényle. La même attribution peut être faite dans le cas du méthyl-4 formyl-2 biphényle avec la remarque que la substitution d'un méthyle en-4 doit contrarier l'effet du second cycle, donc ramener le signal du proton en -3 vers les champs forts. C'est ce que l'on vérifie puisque le multiplet correspondant se trouve à 7,74 p.p.m.

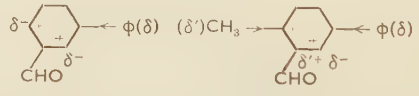
b) *Cas des formyl-2 biphényles substitués en 4 et 6.*

Par rapport au diméthyl-3,5 benzaldéhyde, dont les attributions des signaux des protons en *ortho* sont données dans le tableau VI, la substitution sur une des positions en *ortho* renforce le déplacement vers les champs faibles comme dans le cas précédent. Le déplacement est moins élevé encore que dans le cas du méthyl-4 formyl-2 biphényle car la substitution en -6 contrarie cet effet. On notera que la différence *d* du déplacement chimique des protons *ortho* du diméthyl-3,5 benzaldéhyde et de celui du proton en -3 des formyl-2 biphényles substitués en -4,6 est sensiblement constante et égale à 0,22 p.p.m. Les mêmes attributions sont faites pour le diéthyl-4,6 formyl-2 biphényle.



c) *Cas des formyl-3 biphényles.*

Pour les formyl-3 biphényles, les attributions sont plus difficiles. Pour le formyl-3 biphényle lui-même, la présence du second noyau en *méta* par rapport au CHO doit atténuer l'effet en *ortho* de cette fonction. Pour le proton en -2, s'ajoute l'effet de champ du second cycle qui déplace encore le signal vers les champs forts. On attribue donc le multiplet à 7,85 p.p.m. au proton en -4. La substitution en -4 par un méthyle n'apporte apparemment aucun changement puisque nous trouvons un doublet centré à 7,85 p.p.m. dans le cas du méthyl-4 formyl-2 biphényle. Cela est dû au fait que le proton en -2, dont le signal est abaissé par effet du champ vers les champs forts, voit celui-ci compensé par l'effet inducteur-donneur du méthyle en 4 qui est favorable à un déplacement en sens inverse. Nous attribuons donc le doublet au proton en -2.



Étude du déplacement chimique du proton des groupements aldéhydes.

Par rapport au signal donné par le CHO du benzaldéhyde [$\delta = 10$ p.p.m. (117)], on observe un déplacement vers les champs forts pour les formyl-2 biphényles et vers les champs faibles pour les formyl-3 biphényles. On peut faire un certain nombre de remarques :

1) La substitution d'un groupement méthyle ou phényle en *méta* par rapport au CHO déplace le signal vers les champs faibles : ainsi, le formyl-3 biphényle donne un signal à 11,55 p.p.m. alors que le benzaldéhyde le donne à 10 p.p.m. ; le méthyl-4 formyl-2 biphényle donne un signal à 9,80 alors que le formyl-2 biphényle le donne à 9,50 p.p.m.

2) La substitution en *ortho* du CHO d'un groupement CH_3 déplace le signal vers les champs forts. En effet, le signal donné par le méthyl-4 formyl-3 biphényle est à 10,16 p.p.m. alors que celui du formyl-3 biphényle est à 11,55 p.p.m.

3) Si l'on considère que le CH du groupement CHO est tourné vers le second cycle, cela implique que l'effet de champ de celui-ci devrait jouer. Par exemple, si l'on prend le déplacement chimique du proton du diméthyl-3,5 benzaldéhyde, comme référence, on observe pour les formyl-2 biphényles substitués en -4,6 un abaissement à peu près constant de 0,30 p.p.m. Outre l'effet de champ, s'ajoute l'effet de substitution du second cycle. Or, plus l'angle est grand, plus l'effet de champ est grand et plus l'effet donneur du cycle benzénique diminue, ce qui fait que les deux phénomènes se contrariant, on n'observe pas de déplacement dans la série incriminée.

C. — *Conclusion.*

Configuration des formyl biphényles étudiés.

Les interprétations des spectres d'absorption dans l'ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire entraînent les conséquences suivantes :

1) L'encombrement stérique du CHO étant sensiblement équivalent à celui d'un méthyle, postule que la liaison C — H est tournée vers le second cycle benzénique, le plan de la fonction faisant un angle faible avec celui du cycle de manière à provoquer un encombrement minimum : cela est visible sur un modèle moléculaire. L'angle θ' ne doit pas dépasser 25°.

2) L'angle θ entre les deux cycles benzéniques est pratiquement celui donné par les dérivés méthyles correspondants. Probablement de l'ordre de 58° pour le formyl-2 biphényle et le méthyl-4 formyl-2 biphényle (résultats qualitatifs), de 67° pour le diméthyl-4,6 formyl-2 biphényle et le triméthyl-4,6,4′ formyl-2 biphényle, voisin de 90° pour le triméthyl-4,6,6′ (2′) formyl-2 biphényle (résultats quantitatifs).

II. — Études dans la série des alcoyl-fluorénones.

A. — *Spectrographie d'absorption dans l'ultraviolet.*

Généralités.

La substitution par des groupements alcoyles sur tout système aromatique provoque généralement un effet bathochrome sur les bandes ^1L_a et ^1L_b, de même pour les bandes $n \rightarrow \pi^*$. Pullmann et coll. (61) ont étudié les effets hypsochromes introduits par substitution sur certaines positions dans la série des fulvènes, et cela en dehors de tout effet stérique. Accessoirement, ils ont mis en évidence l'absence d'effet bathochrome par substitution d'un méthyle sur le sommet -3 du noyau fluorénone sur la bande correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$, alors que la méthyl-2 fluorénone montre un effet bathochrome appréciable. A priori, on aurait pu penser que la substitution en -3 pouvait avoir un effet inductif plus net qu'en -2, par accumulation de charges sur l'oxygène, rendant plus mobiles les électrons des doublets, donc facilitant la transition $n \rightarrow \pi^*$ (61). Les moments dipolaires expérimentaux (115) pour les deux dérivés sont en effet supérieurs à ceux calculés à partir de la fluorénone par composition des moments de celle-ci et du méthyle, celui de la méthyl-3 fluorénone étant supérieur à celui de la méthyl-2 fluorénone. Les auteurs ont conclu qu'un tel fait est probablement dû à une forte élévation de la plus basse orbitale libre, spécifique de la position -3.

A notre connaissance, ce sont les seules études en spectroscopie ultraviolette sur les alcoyl-fluorénones. Nous étudierons, pour notre part, les effets des substitutions sur les différentes bandes en utilisant, pour compléter nos résultats, les quelques données bibliographiques que nous avons pu trouver.

Les deux positions de substitution 4 et 5 doivent entraîner un effet de distorsion sur la molécule. Les conséquences sur le spectre d'absorption devraient être une atténuation de la structure fine (de nature vibrationnelle) et un effet bathochrome. Ces phénomènes ont été observés sur de nombreux composés polycycliques du benzène, notamment pour le diméthyl-4,5 chrysène (120); le recouvrement des protons 1 et 12 du benzo [*c*] phénantrène provoque la non-planéité de ce système d'après les résultats donnés par la diffraction des rayons X. Les conséquences peuvent aller jusqu'à une déformation de toute la molécule (91, 121, 122).

Allure du spectre des fluorénones.

On peut le partager en trois groupes de bandes :

1) Deux bandes autour de 2 500 Å caractéristiques par leur forme (voir Fig. 8), d'intensité d'absorption très élevée ($\varepsilon \sim 64\,000$ et 100 000 pour la fluorénone) que nous appellerons par convention bandes ^1L_a. Elles doivent correspondre aux transitions $B \leftarrow {}^1A$ ou $^1L_a \leftarrow {}^1A$;

2) une bande à structure fine autour de 3 000 Å, correspondant probablement à la transition $^1L_b \leftarrow {}^1A$;

3) une bande vers 4 000 Å correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\varepsilon \sim 300$) qui donne la couleur jaune aux produits.

Effet de substitution.

1° *Bandes* ^1L_a.

Par rapport à la fluorénone, la mono, di ou trisubstitution par des groupements alcoyles entraîne un effet bathochrome, quelles que soient les substitutions étudiées au tableau VII. Conjointement, un effet hypsochrome intervient lorsqu'on augmente le nombre de substitutions. Pour la triméthyl-2,4,5 fluorénone, on note un effet bathochrome élevé (+ 100 Å par rapport à la fluorénone) et un effet hypsochrome important (voir fig. 8), ce qui confirme qu'elle subit un effet de distorsion.

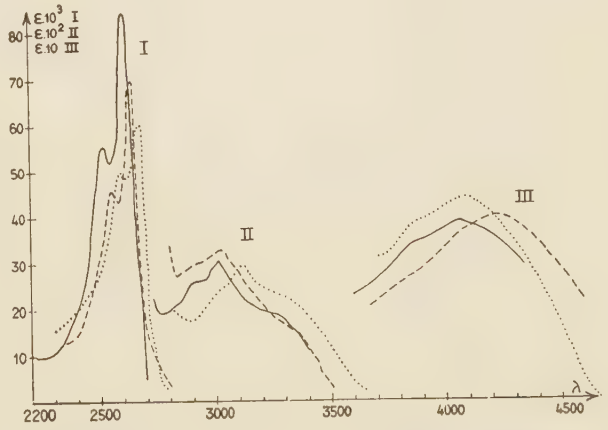
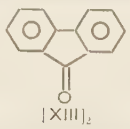
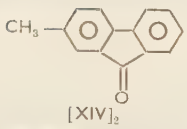
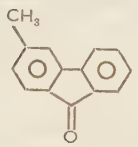
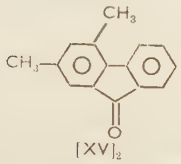
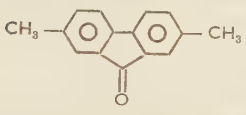
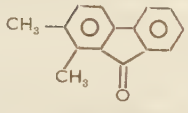
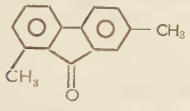
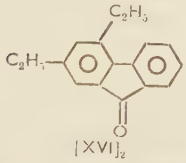
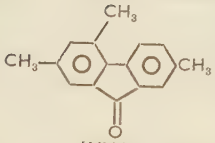
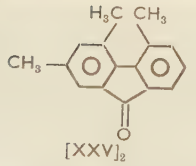


Fig. 8. — Spectres dans l'ultraviolet comparés de la diméthyl-2,4 fluorénone (———), de la triméthyl-2,4,7 fluorénone(- - - - -) et de la triméthyl-2,4,5 fluorénone (.....) dans l'éthanol.

2° *Bande* ^1L_b.

Par rapport à la fluorénone, la structure fine s'atténue lorsqu'on substitue par des groupements alcoyles. Ce fait est surtout notable pour la triméthyl-2,4,5 fluorénone. La bande subit un effet bathochrome et hypsochrome sauf pour la méthyl-3 fluorénone. Cet effet est particulièrement important pour la triméthyl-2,4,5 fluorénone (+ 175 Å) : combiné au fait que la structure vibrationnelle a pratiquement disparu, cela prouve la structure particulière de celle-ci.

TABLEAU VII. — *Spectres UV des alcoyl-fluorénones dans l'éthanol.*

	Réf.	Bandes ^1L_a	Bande ^1L_b	Bande ($\pi^* \leftarrow n$)
 [XIII]$_2$		2 480 | 64 600 (4,81) 2 565 | 101 000 (5,04)	2 840 | 3 096 (3,49) || 3 140 | 1 800 (3,25) 2 935 | 3 932 (3,59) || 3 215 | 1 400 (3,14) 3 065 | 2 247 (3,35) || [3 285] | 1 120 (3,04)	[3 600] | 237 (2,37) 3 800 | 297 (2,47) 3 925 | 279 (2,44)
 [XIV]$_2$		2 515 | 62 400 (5,04) 2 600 | 93 000 (4,97)	[2 850] | 3 125 (3,49) || [3,150] | 1 700 (3,23) 2 955 | 3 660 (3,56) || [3 230] | 1 135 (3,05) 3 075 | 2 315 (3,36) || 3 300 | 1 035 (3,01)	3 825 | 265 (2,42) 4 000 | 270 (2,44)
	(61)	2 600 (4,84)	2 940 | (3,59) 3 120 | (3,35) 3 270 | (3,26)	3 760 (2,47)
id	(76)			3 750 (2,452)
 [XV]$_2$		2 520 | 55 500 (4,74) 2 605 | 84 500 (4,92)	2 890 | 2 540 (3,40) || 3 010 | 3 050 (3,48) 2 985 | 2 840 (3,45) || [3 280] | 1 860 (3,26	3 875 | 344 (2,53) 4 070 | 387 (2,58)
	(61)	2 550 | (4,69) 2 630 | (5,00)	2 960 | (3,55) 2 960 | (3,55) 3 300 | (2,80)	4 160 (2,43)
	(64)	2 640 (4,62)		3 970 (2,50)
	(66)	2 540 | (4,76) 2 620 | (4,96)	2 760 (3,34) || [3 220] (3,30) 2 890 | (3,43) || 3 310 (3,23) 3 000 | (3,48) ||	
 [XVI]$_2$		2 535 | 53 900 (4,73) 2 620 | 80 700 (4,40)	2 915 | 2 700 (3,43) 3 010 | 3 170 (3,50) 3 130 | 2 110 (3,32)	3 840 | 353 (2,54) 4 050 | 399 (2,60)
 [XXIV]$_2$		2 550 | 45 500 (4,66) 2 635 | 69 500 (4,84)	[2 910] | 2 995 (3,47) || [3 280] 1 645 (3,23) 3 020 | 3 250 (3,51) || 3 090 | 2 830 (3,41) ||	[4 050] | 358 (2,54) 4 215 | 398 (2,60)
 [XXV]$_2$		2 585 | 49 500 (4,69) 2 665 | 60 000 (4,78)	[3 000] | 2 300 (3,36) 3 110 | 2 930 (3,46)	3 850 | 378 (2,57) 4 075 | 457 (2,64)

Dans chaque colonne de gauche à droite : λ_{max} en Å, ε et (log ε) ; les valeurs entre crochets représentent des inflexions.

3° *Bande* $n \rightarrow \pi^*$.

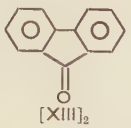
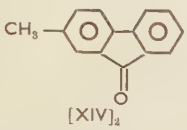
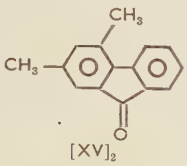
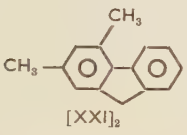
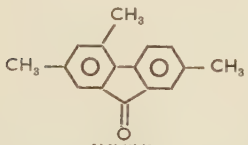
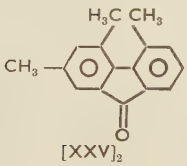
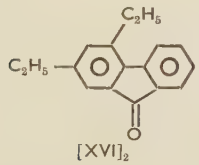
Comme nous l'avons déjà signalé, le maximum d'absorption de la bande en question pour la méthyl-2 fluorénone subit un effet bathochrome très net par rapport à la fluorénone (+ 200 Å), alors que celui de la méthyl-2 présente un léger effet hypsochrome (— 40 Å).

Nous avons pu mettre en évidence la contribution des substitutions sur les sommets 1 et 4 en raisonnant notamment sur les dérivés méthylés-2,4 et -1,2, les seuls qui étaient à notre disposition.

La diméthyl-2,4 fluorénone $[XV]_2$ donne un déplacement bathochrome par rapport à la méthyl-2 fluorénone de 70 Å. Si on admet une additivité, même relative, on peut supposer

TABLEAU VIII

Spectres de RMN des alcoyl-fluorénones.

	Protons alcoyles	Protons benzéniques	Autres protons
 $[XIII]_2$		7,33 M (8)	
 $[XIV]_2$	2,30, CH_3 en 2	7,32 M (7)	
 $[XV]_2$	2,20, CH_3 en 4 2,23, CH_3 en 2 $\Delta_{2,4} = 0,12$	6,86 M, H en 5 7,32 M (5) $d = 0,46$	
 $[XXI]_2$	2,31, CH_3 en 4 2,60, CH_3 en 2 $\Delta_{2,4} = 0,29$	6,81 M, H en 5 7,25 M (4) 7,75 M (1)	3,70 CH_2 en 9
 $[XXIV]_2$	2,27, CH_3 en 4 2,32, CH_3 en 2 2,40, CH_3 en 7 $\Delta_{2,4} = 0,05$	6,85 M, H en 5 7,21 M (4) $d = 0,36$	
 $[XXV]_2$	2,20 2,44 } CH_3 en 2, 4 et 5 2,49 $\Delta_{2,4} = 0,24$ ou 0,29	7,06 M (5)	
 $[XVI]_2$	1,20 T, CH_3 } en 4 2,58 Q, CH_2 } $J_{CH_3-CH_2} = 7,2$ 1,25 T, CH_3 } en 2 2,78 Q, CH_2 } $J_{CH_3-CH_2} = 7,5$	6,97 S, H en 5 7,35 M (5) $d = 0,36$	

Même légende qu'au tableau VI. Pour Δ et *d*, voir texte.

que la substitution du méthyl en -4 entraîne un effet bathochrome. Cela est vérifié par le fait que la triméthyl-2,4,7 fluorénone $[XXIV]_2$ donne un déplacement important (+ 415 Å) par rapport à la fluorénone et de 55 Å par rapport à la diméthyl-2,4 fluorénone.

La diméthyl-1,2 fluorénone (64) donne un déplacement de 170 Å par rapport à la fluorénone; or le méthyle en 2 apporte une contribution de 200 Å, ce qui montre que la substitution en -1 n'apporte pas d'effet bathochrome (— 30 Å). Aux réserves faites plus haut (raisonnement sur des dérivés disubstitués), il semble que l'effet bathochrome ne soit pas spécifique de la substitution en -2. La substitution en -4 apporte, en effet, un déplacement bathochrome qui est toutefois moins net. Sur les autres positions, la substitution entraîne un léger effet hypsochrome.

La répartition des électrons π sur les différents sommets (114) montre que ce sont précisément les sommets 2 et 4 qui, dans l'ordre, ont la plus grande densité électronique.

B. — *Résonance magnétique nucléaire.*

Généralités.

Les effets de distorsion stérique dus au recouvrement de deux protons aromatiques dans des systèmes polycycliques ont été étudiés par Reid (123) et Bernstein (125). Le déplacement qu'entraîne un tel phénomène sur les signaux des protons incriminés est d'autant plus important que ceux-ci sont plus proches. L'explication théorique est beaucoup plus difficile que dans le cas des biphényles car il est malaisé de séparer les effets dus à la variation de champ introduite par le ou les cycles voisins (circulation diamagnétique des électrons π) et les changements de distribution électronique dus à la distorsion stérique sur les liaisons σ qui forment l'armature de la molécule (111, 121, 123).

Le recouvrement entre un proton et un groupement méthyle doit provoquer le même phénomène. Certains auteurs envisagent même un effet dû au groupement méthyle sur certains protons proches dans des molécules polycycliques (124), cet effet étant dû à l'anisotropie diamagnétique des liaisons C — C et C — H.

Étude du déplacement chimique des groupements alcoylés.

Le tableau VIII montre que, par rapport au signal donné par les protons du méthyle en -2 de la méthyl-4 fluorénone $[XIV]_2$, le méthyle en -4 des fluorénones suivantes : diméthyl-2,4 $[XV]_2$, triméthyl-2,4,7 $[XXIX]_2$, donne un signal déplacé vers les champs forts. Il en est de même pour la diéthyl-2,4 fluorénone $[XVI]_2$. La différence Δ entre les déplacements chimiques des protons des méthyles en 2 et 4 sur chacune des fluorénones indiquées $[XV]_2$, $[XXIV]_2$ et $[XVI]_2$ est comprise entre 0,05 et 0,24 p.p.m.

Ce déplacement ne peut être dû à l'effet de substitution du groupement carbonyle, les substitutions 2 et 4 étant en *méta* par rapport à celui-ci. Bien plus, la répartition des électrons π envisagée plus haut montre une électronégativité moins grande en -4 qu'en -2, donc le déplacement vers les champs forts devrait être plus faible en -4 qu'en -2. Comme le phénomène observé est inverse, nous attribuons ce déplacement aux effets envisagés plus haut, soit la variation de champ (déplacement « aromatique »), et à la distorsion stérique (déplacement « stérique »). La comparaison des différences Δ données par le déplacement chimique des méthyles en 2 et 4 pour le diméthyl-2,4 fluorène $[XXI]_2$ et la diméthyl-2,4 fluorénone $[XV]_2$, montre un déplacement plus important pour le fluorène ($\Delta = 0{,}29$ et 0,12 p.p.m. respectivement). L'examen des modèles moléculaires montre un recouvrement plus important entre le méthyle en -4 et le proton en -5 dans le cas du diméthyl-2,4 fluorène, donc un effet stérique plus accentué. Il n'est donc pas étonnant que Δ soit plus grand.

L'interprétation du spectre de la triméthyl-2,4,5 fluorénone $[XXV]_2$ qui subit un effet de distorsion considérable est difficile. Alors que l'on pouvait s'attendre à obtenir un signal pratiquement confondu pour les protons des méthyles en -4 et en -5, un seul est déplacé vers les champs forts à 2,20 p.p.m., et l'autre déplacé vers les champs faibles (par rapport à la méthyl-2 fluorénone). Bien plus, le signal du méthyle en 2 est lui aussi déplacé. Ce qui prouve que, outre le déplacement « aromatique » subi par les méthyles 4 et 5, le déplacement « stérique » affecte même le groupement méthyle en position non encombrante. De ce fait, les attributions des signaux sont difficiles.

Étude du déplacement chimique des protons benzéniques.

Comme dans le cas des biphényles, les signaux donnés par les protons benzéniques forment un multiplet complexe où les attributions sont impossibles. On note, toutefois, pour les fluorénones substituées en 4, un signal qui se détache vers les champs faibles. Il est logique de l'attribuer au proton en -5 qui subit les mêmes effets que ceux cités au paragraphe précédent : le déplacement est de l'ordre de 0,5 p.p.m. par rapport au centre de gravité du multiplet donné par les autres protons.

III. — Conclusions.

L'intérêt de l'étude entreprise dans la série des formyl-2 biphényles tient au fait que le groupement aldéhyde étant peu encombrant, nous avons pu suivre, par substitution progressive autour de la liaison pivot, les effets stériques et leurs conséquences sur les spectres dans l'ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire. Nous avons pu ainsi déterminer leur configuration, et dans certains cas, calculer l'angle de rotation entre les plans des deux cycles benzéniques.

Dans la série des alcoyl-fluorénones, nous avons étudié les effets de substitution sur les différentes bandes d'absorption dans l'ultraviolet et, notamment, sur celle de transition $n \rightarrow \pi^*$ où nous avons complété les constatations faites par Pullman et coll. (91). D'autre part, les effets de distorsion stérique dus à des substitutions encombrantes ont été étudiés en spectrographie dans l'ultraviolet et en résonance magnétique nucléaire.

Partie expérimentale (Voir chapitre I).

Bibliographie.

(1) J. Tiquet, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1957; — J. Wiemann, L. Martineau et J. Tiquet, *Bull. Soc. chim.*, 1958, p. 884.

(2) J. Dupayrat, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1960; — J. Wiemann et J. Dupayrat, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 209 et 1961, p. 757.

(3) P. Lacroix, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1961; — J. Wiemann et P. Lacroix, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 2257.

(4) J. Wiemann et Y. Dubois, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1813.

(5) P. Lepoutere, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1963; — J. Wiemann et P. Lepoutere, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **255**, 4305; — P. Lepoutere, *Id.*, 1963, **256**, 697.

(6) J. Wiemann, N. Ronzani et J. J. Godfroid, *C. R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 4677.

(7) A. Dornow et F. Boberg, *Ann. Chem.*, 1952, **578**, 101.

(8) A. Nielsen, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 2518.

(9) J. E. Germain, *Catalyse hétérogène*, Dunod, Paris, 1959.

(10) P. Y. Blanc, *Helv. chim. acta*, 1958, **41**, 625.

(11) T. Wolkenstein, *Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*, Masson et Cie, Paris, 1961.

(12) S. Z. Roginskii, *C. R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1949, **67**, 97.

(13) J. Bentley, K. B. Enerard, R. J. B. Marsden et L. E. Sutton, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 2957.

(14) M. T. Rogers, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1243.

(15) D. B. Benney et P. P. Klemchuk, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 3285.

(16) G. W. Kenner, M. A. Murray et C. M. B. Tylor, *Tetrahedron*, 1957, **1**, 259.
(17) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1947.
(18) *Organic reactions*, John Wiley and Sons, New-York, 1949, t. X, chapitre 3.
(19) L. S. Birks et H. Friedmann, *J. appl. Chem.*, 1946, **17**, 687.
(20) A. M. Rubinstein, *Problemy Kinitiki i Kataliza*, 1948, **5**, 11 et *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, 1945, p. 509 (cf. *Chem. Abstr.*, 1952, **46**, 10822); — A. Rubinstein et N. A. Pribitkova, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 1946, **21**, 79. (cf. *Chem. Abstr.*, 1946, **40**, 6325).
(21) H. Schmalzried, *J. chem. Phys.*, 1960, **33**, 940.
(22) H. O. Davies, *J. chem. Phys.*, 1963, **68**, 2047.
(23) K. Hauffe, R. Glang, H. J., Engeill, *Z. phys. Chem.*, 1952, **201**, 223.
(24) A. Pictet et A. Gonset, *Chem. Zbl.*, 1897, **1**, 413; — R. Fanto, *Chem. Zbl.*, 1899, **1**, 424.
(25) Shojiro Uyeo, *J. chem. Soc. Japan*, 1942, **63**, 1268; *J. pharm. Soc . Japan*, 1944, **64**, 133.
(26) S. H. Zaheer et S. A. Faseeh, *J. indian chem. Soc.*, 1944, **24**, 381.
(27) W. F. Beech, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 1297.
(28) J. W. Cook, G. T. Dickson, J. Jack et J. D. London, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 139.
(29) C. Graebe et A. S. Rateanu, *Ann. Chem.*, 1894, **279**, 260.
(30) K. Mieleitner, *Z. Kryst. Min.*, 1915, **55**, 61.
(31) M. Wegner et K. Doring, *Ber.*, 1903, **36**, 881.
(32) I. Reich et coll., *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1834.
(33) K. Alder, J. Haydn, K. Heimbach et K. Neufgand, *Ann. Chem.*, 1954, **586**, 110.
(34) K. Alder, K. H. Decker et R. Lienau, *Ann. Chem.*, 1950, **570**, 214.
(35) J. S. Meek, B. T. Poon, R. T. Merrow et S. J. Cristol, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 2669.
(36) F. D. Greene, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 2246.
(37) C. D. Gutsche et W. S. Johnson, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 2239.
(38) D. H. Hey et T. M. Moynehan, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 1563.
(39) M. Orchin et O. Woolfolk, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 122.
(40) R. D. Haworth et P. B. Tinker, *J. chem. Soc.*, 1955, p. 911.
(41) C. A. Buehler, H. A. Smith, D. M. Gleen et K. V. Nayak, *J. org. Chem.*, 1958, **23**, 1432.
(42) L. Gattermann, *Ann. Chem.*, 1906, **347**, 381.
(43) D. H. Hey, *J. chem. Soc.*, 1931, p. 2476.
(44) Brevet Ital. 600214, 1959 (cf. *Chem. Abstr.*, 1961, **55**, 16486).
(45) N. C. Deno et J. D. Johnston, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 3233.
(46) K. Alder, M. Schumacher et O. Wolff, *Ann. Chem.*, 1950, **570** 230.
(47) *Traité de Chimie Organique*, Masson et Cie, Paris, 1945, T. XI, fasc. II, p. 786.
(48) K. Auwers et W. Julicher, *Ber.*, 1922, **55**, 2184.
(49) *Organic reactions*, John Wiley and Sons, Ins., New York, 1960, T. II, chapitre 6.
(50) L. E. Hinkel, E. E. Ayling et J. H. Beynon, *J. chem. Soc.*, 1936, p. 339.
(51) *Organic reactions*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949, T. IV, chapitre 1.
(52) M. Gomberg et J. C. Pernert, *J. amer. chem. Soc.*, 1926, **38**, 1380.
(53) C. V. Ferris et E. E. Turner, *J. chem. Soc.*, 1920, p. 1148.
(54) E. G. Kataev et N. M. B. Bersheneva, *Uchenye Zapiski Kazan. Grosudarst. Univ. im. V.I. Ul'yonova Lenina, Khim.*, 1955, **115**, 3, 13 (cf. *Chem. Abstr.*, 1958, **52**, 1966).
(55) W. S. M. Grieve et D. H. Hey, *J. chem. Soc.*, 1933, p. 968; — D. H. Hey, *Idem.*, 1934, p. 1966.
(56) A. A. Morton et J. R. Stevens, *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 4028; — A. A. Morton et coll., *Idem.*, 1936, **58**, 754.
(57) *Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry*, Elsevier Publ. Cy, Inc., New York, 1946, T. XIII, série III : « Carboisocyclic Compounds », p. 777.
(58) O. Kruber, *Ber.*, 1932, **65**, 1382.
(59) J. Colonge et H. Daunis, *Bull. Soc. chim.*, 1961, p. 2238.
(60) E. Lippert et H. Walter, *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 429.
(61) E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Leowenthal, B. Pullmann et A. Pullmann, *Bull. Soc. chim.*, 1951, p. 669.
(62) F. Ullman et E. Mallet, *Ber.*, 1898, **31**, 1694.
(63) D. F. de Tar et D. I. Releyea, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 4302.
(64) E. D. Bergmann et R. Ikan, *J. amer. chem. Soc.*, 1958-**80**, 5803.
(65) J. D. Dickinson et C. Eaborn, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2337.
(66) T. P. C. Muholland et G. Ward, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 4676 et 1956, p. 2415.
(67) N. Campell, R. F. Neale et R. A. Wall, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 1409.
(68) G. H. Cookson et F. G. Mann, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 2888,
(69) S. Goldshmidt et W. L. C. Veer, *Rec. Trav. chim. Pays. Bas*, **67**, 489.
(70) J. Von Braun et G. Manz, *Ann. Chem.*, 1928, **468**, 273.
(71) T. A. Geisman et R. W. Tesss, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 514.
(72) M. L. Josien et N. Fuson, *Bull. Soc. chim.*, 1952, p. 389.
(73) E. D. Bergmann et S. Pinchas, *Bull. Research Council Israël*, 1952, **1**, 87.
(74) R. N. Jones, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 2127.
(75) E. Richtie, *J. Proc. Roy. Soc.*, N. S. Wales, 1946, **80**, 33 (cf. *Chem. Abstr.*, 1947, **41**, 3095).
(76) G. G. Smith et R. P. Bayer, *Tetrahedron*, 1962, **18**, 329.
(77) L. Chardonnens et A. Würmli, *Helv. chim. Acta*, 1949, **32**, 2340 et 1950, **33**, 1338.
(78) N. C. Deno, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 4057.
(79) P. Brocklehurst, A. Buraway et A. R. Thomson, *Tetrahedron*, 1960, **10**, 102.
(80) A. E. Gillam et D. H. Hey, *J. chem. Soc.*, 1939, p. 1170.
(81) J. Chuche, Thèse de Doctorat d'État, en préparation.
(82) D. D. Phillips et T. B. Hill, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 3663.
(83) *Organic reactions*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949, T. IV, chapitre 1.
(84) R. Kuhn et J. Michel, *Ber.*, 1938, **71**, 1119.
(85) M. Scholtz et A. Wiedmann, *Ber.*, 1903, **36**, 850.
(86) R. Michelet, *Bull. Soc. chim.*, 1932, **51**, 4, 347.
(87) Huang-Minlon, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 2487.
(88) M. Delepine et A. Horeau, *Bull. Soc. chim.*, 1937, 5, **4**, 31.
(89) B. J. F. Hudson et R. Robinson, *J. chem. Soc.*, 1941, p. 715.
(90) A. E. Gillam et E. S. Stern, *Electronic Absorption Spectroscopy*, Arnold (Publ.) Ltd, London, 1957.
(91) K. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1962.
(92) L. W. Pickett, G. F. Walter et H. France, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, p. 2296.
(93) M. Pestemer et E. Mayer-Pitsch, *Monasth. Chem.*, 1937, **70**, 104.
(94) M. Calvin, *J. org. Chem.*, 1939, **4**, 256.
(95) M. T. O'Shaugnessy et W. H. Rodebush, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 2902, et 1941, **63**, 3018.
(96) B. Williams et W. H. Rodebush, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **63**, 3019.
(97) R. N. Jones, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1658; *Chem. Rev.*, 1943, **32**, 1; *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **67**, 2127.
(98) E. A. Braude et Forbes, *J. chem. Soc.*, 1955, p. 3776.
(99) E. A. Braude et F. Sondheimer, *J. chem. Soc.*, 1955, p. 3754.
(100) G. H. Beaven, D. M. Hall, M. S. Lesslie et E. E. Turner, *J. chem. Soc.*, 1952, p. 854.
(101) G. H. Beaven, G. R. Bird, D. M. Hall, E. A. Johnson, J. E. Ladborg, M. S. Lesslie et E. E. Turner, *J. chem. Soc.*, 1955, p. 2708.
(102) G. H. Beaven et M. Hall, *J. chem. Soc.*, 1956, p. 4657.
(103) G. H. Beaven et E. A. Johnson, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 651.
(104) S. R. Ahmed et M. Hall, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 3043; 1959, p. 3383 et 1960, p. 4165.
(105) A. E. Gillam et D. H. Hey, *J. chem. Soc.*, 1939, p. 1170.
(106) A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. Tevret. Fiz.*, 1948, **18**, 201.
(107) C. N.R. Rao, *Ultraviolet and visible Spectroscopy*; Butterworths, London, 1961, p. 82.
(108) *Steric Effects in organic Chemistry*, édited by M. S. Newman, John Wiley and Sons, New-York, 1956, p. 584.
(109) H. Suzuki, *Bull. Soc. chim. Japan*, 1959, **32**, 1340 et 1350; *Id.*, 1960, **33**, 109.
(110) S. Pinchas, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 2 et 1957, **29**, 334.
(111) L. M. Jackmann, *Applications of nuclear magnetic Resonance Spectroscopy in organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1962.
(112) S. Brownstein, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 2300.
(113) J. S. Waugh et R. W. Fessenden, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 846.
(114) B. J. Mac Clelland, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 2013.

(115) E. D. Bergmann et E. Fischer, *J. chem. Phys.*, 1952, **49**, 140.
(116) P. L. Corio et B. P. Dailey, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 3043.
(117) *N.M.R. Spectra Catalog*, Varian Associates, 1962, p. 151.
(118) H. B. Klevens et J. R. Platt, *J. chem. Phys.*, 1949, **17**, 470.
(119) R. A. Friedel, *Appl. Spectroscopy*, 1956, **2**, 13.
(120) F. H. Herbstein et G. M. J. Schmidt, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 3302.
(121) *Advances in Physical organic Chemistry*, édité par V. Gold, Academic Press, London, 1963, T. I, chapitre « Planar and Non-Planar Aromatic Systems, par Ferguson G. et J. H. Robertson (p. 203).
(122) C. A. Coulson, *Tetrahedron*, 1963, **19**, 527.
(123) C. Reid, *J. Molecular Spectroscopy*, 1957, **1**, 18.
(124) P. Durand, J. Parello et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 2438.
(125) M. J. Bernstein, W. G. Schneider et J. A. Pople, *Roy. Soc.*, Londres, 1956, ***A*-36**, 515.

CONCLUSIONS

Au point de vue de l'étude du mécanisme, nous avons pu, tout en conservant formellement le schéma de la réaction de MICHAËL, mettre en évidence les facteurs stériques et électroniques régissant la chimisorption de la molécule « accepteur », cette étape étant primordiale. L'importance des effets secondaires de la réaction a été mise en lumière, le rôle de la température étant essentiel. Des mécanismes ont été proposés et à ce sujet nous voudrions souligner que des travaux entrepris actuellement semblent vérifier que, dans la mesure où la structure des produits formés est favorable, les effets secondaires peuvent prendre une importance primordiale, notamment ceux de cyclisation.

L'obtention de formyl-biphényles de manière directe, surtout lorsque les aldéhydes de départ sont commerciaux, présente un intérêt certain au point de vue synthèse. Outre la préparation de fluorénones, dont la substitution est inconnue, d'autres synthèses sont possibles par l'intermédiaire du groupement aldéhyde (passage à d'autres fonctions ou à des cycles plus complexes).

Au point de vue spectroscopique nous nous sommes limités à deux séries et à deux techniques (ultraviolet et résonance magnétique nucléaire). Dans la série des formyl-biphényles, nous avons pu déterminer la configuration la plus probable de bon nombre d'entre eux; certains étant bien cristallisés, il serait possible d'envisager une étude par diffraction des rayons X. Dans la série des alcoyl-fluorénones, nous avons pu compléter certaines constatations faites antérieurement. Les études spectroscopiques dans cette série, pourtant simple, sont très dispersées et, dans cette optique, ce que nous avons proposé peut être considéré comme une introduction à un étude plus approfondie qui est envisagée. D'autres méthodes physico-chimiques pourraient être utilisées dans ces deux séries et étendues aux autres produits de synthèse (acides biphénylcarboxyliques, biphénylméthanols, etc...).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Effets de l'interaction entre chromophores non conjugués sur les spectres d'absorption* »

Vu et approuvé :
Paris, le 27 Février 1964.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

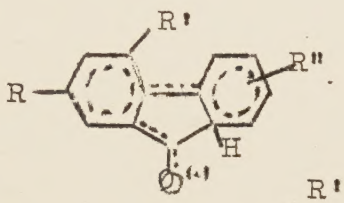
IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, A LUISANT-CHARTRES (E.-ET-L.), FRANCE

E R R A T U M S

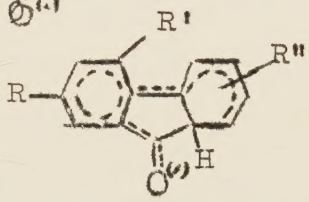
Page 23, colonne de gauche, ligne 5
Au lieu de: dans le 1er mémoire
lire : au chapitre I

Page 25, colonne de gauche, dessin 2°

Au lieu de :



lire :



Page 26, dessin d, même rectification (interrompre le pointillé pour le cycle benzénique de droite).

Page 29, tableau V, formule de la 4ème colonne de gauche.

Au lieu de : - CH_2
lire : - CH_3

Page 33, colonne de droite, paragraphe "Effets de substitution", au paragraphe "1° Bandes ^1L_a", lignes 4 et 8 et au paragraphe "2° Bandes ^1L_b", ligne 4.

au lieu de : hypsochrome
lire : hypochrome